

УНИВЕРЗИТЕТ "ГОЦЕ ДЕЛЧЕВ" ШТИП
ФАКУЛТЕТ ЗА ПРИРОДНИ И ТЕХНИЧКИ НАУКИ

Каракашева Елизабета

**Примена на секвенцијална екстракција
како метод за проценка на
дистрибуцијата и мобилноста на
бакарот во лозови насади**

- МАГИСТЕРСКИ ТРУД -

Штип, Септември 2012

Комисија за оценка и одбрана

Претседател: Војо Мирчовски

Редовен професор, Факултет за природни и технички науки, Штип

Член (ментор): Блажо Боев

Редовен професор, Факултет за природни и технички науки, Штип

Член: Тодор Делипетров

Редовен професор, Факултет за природни и технички науки, Штип

Научна област: Геологија

Научно поле: Геохемија и хидрогеологија

Датум на одбрана:

Датум на промоција:

**Овој магистерски труд го посветувам
на мојот покоен сопруг доц. д-р Дељо Каракашев
кој ме насочи кон патот по кој сега чекорам**

**Исто така, би сакала да изразам благодарност и
до менторот Проф. Д-р Блажо Боев,
како и до останатите членови на комисијата
проф. Д-р Војо Мирчоски и проф. Д-р Тодор Делипетров
за несебичната помош која ми ја пружија во секој момент
кога ми беше потребна**

Прифатен труд произлезен од истражувањето од страна на “Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering”:

Elizabeta Karakaseva, Blazo Boev, Vesna Zajkova (2012) Total and extractable forms of Cu, Zn, Ni, Cr, Pb and Fe in vineyard soil (Valandovo valley, Macedonia) determined by a sequential extraction procedure

Краток извадок

Истражувањата во овој магистерски труд главно беа фокусирани кон определување на степенот на акумулација и начинот на дистрибуција на Cu, Zn, Ni, Cr, As, Cd, Mn и Fe во почви собрани од лозарски парцели од Валандовската котлина, како чекор кон разбирање на нивното однесувањето во почвите и нивна потенцијална достапност до флората и фауната.

За таа цел, Cu, Zn, Ni, Cr, As, Cd, Mn и Fe во почвените примероци беа определени со помош на методата на секвенцијална екстракција (Tessier et al., 1979). Оваа постапка предвидува мерења на содржина на метали во четири различни екстракти, добиени од медиуми како што се амониум ацетат (1 mol / l) хидроксиламин хлорид (0,1 mol / l), водород пероксид (8,8 mol / L) плус амониум ацетат (1 mol / L) и екстракт добиен по дигестија со мешавина на HF и HClO₄, во кои се содржат соодветно: фракција добиена со јонска измена, редукциона фракција, оксидациона фракција и резидуална фракција.

Анализите се изведени со користење на атомска емисиона спектроскопија со индуктивно спрегната плазма (АЕС-ИСП). Резултатите добиени од секвенцијалната екстракција се споредени со вкупните содржини на металите од интерес, кои беа добиени по директна дигестија со мешавина на HF и HClO₄. Сумата од фракции, добиени со методата на секвенцијална екстракција, генерално беше во согласност со вкупната содржината на металите, добиени со директна дигестија, со мешавина на HF и HClO₄. Точноста е на задоволително ниво и долните граници на детекција за елементите под истрага беа во опсег 0,01-0,03 mg/l.

Физичко-хемиските својства на почвата: pH вредност, СЕС, органска материја, содржина на карбонати и големина на честички, исто така беа анализирани.

Вкупните количества на Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, As, Cd, Mn и Fe во скоро сите почвени примероци не ги надминаа МДК (BG Con. Of Holland), освен почвениот примерок R(3) од лозарска парцела од околината на Раброво, каде

беа измерени повисоки концентрации, особено за Fe, Ni и Cr , а во помала мера и Cu и Zn. Останатите елементи не покажаа некое значајно отстапување.

Фракциите, екстрахирани од површинскиот слој на почвата, го имаат следниот редослед на застапеност, за скоро сите метали од интерес: фракција екстрахирана како резултат на оксидација (делот од вкупното количество на металот задржан од страна на органската материја во почвата или исталожен како сулфид) > фракција врзана во кристалната решетка на силикатните минералите (резидуална фракција) > фракција екстрахирана како резултат на редукција (врзана за Fe-Mn оксидите)> јоно-изменувачка фракција и фракција растворлива во слаби киселини (делот од вкупната содржина на металот адсорбирана на површината на почвените честички или исталожен како карбонати или фосфати).

Освен манганот кој доминираше во редукционата, односно Fe-Mn оксидната фракција, доминацијата на останатите метали во оксидационата фракција во почвата покажува дека оваа фракција има доминантна улога во контролата на однесувањето и транспорт на овие метали во почвата.

Мобилноста и достапноста на металите беше оценета со нивната процентна застапеност во делот врзан со јонска измена или исталожен како карбонат, добиен со постапката на секвенцијална екстракција.

Нискиот степен на застапеност на металите во оваа фракција (Cd(14%)> Ni (7,5%)> Pb(3,5%)> Cu(2,6%)> As(2,5%)> Zn(2,2%)> Cr(0,2%)) укажува на ниска стапка на активност и мобилност на овие метали во почвениот раствор, предизвикана од моменталните физичко-хемиски услови во почвата.

Клучни зборови: Тешки метали, секвенцијална екстракција, акумулација, дистрибуција

Abstract

The focus of this work is to measure the accumulation and distribution of Cu, Zn, Ni, Cr, As, Cd, Mn and Fe in vineyard soils in Valandovo valley as a step towards understanding the existence of metals in soils and their potential availability flora and fauna

The metals (Cu, Zn, Ni, Cr, As, Cd, Mn and Fe) in soil is determined by the sequential extraction method (Tessier et al., 1979). This procedure provides measurements of extractable metals from media such as ammonium acetate (1 mol/l) and acetic acid (0.11 mol/l), hydroxyl ammonium chloride (0,1 mol / l), hydrogen peroxide (8.8 mol/l) plus ammonium acetate (1 mol/l) and extract obtained after digestion with a mixture of HF and HClO₄, which are exchangeable, reducible, oxidisable and residual fraction, respectively. Analyses were conducted using the ISP-AES. The results obtained from the sequential extraction procedure were compared with the total contents of heavy metals were determined after digestion with a mixture of HF and HClO₄.

. The amounts of metals extracted by the sequential extraction procedure generally agreed well with the total contents of heavy metals results obtained with digestion with mixture of HF and HClO₄. Accuracy were found to be satisfactory and the detection limits of the elements investigated were in the range 0.01 to 0.03 mg/l for the different extraction stages.

Chemical properties such as pH, CEC, organic matter, carbonate and particle size of soils collected from vineyards plots are also analyzed.

The total concentrations of Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, As, Cd, Mn and Fe in almost all soil samples did not exceed the MPC (BG Con. Of Holland), except for soil sample R (3), where higher concentrations were measured especially for Fe, Ni and Cr, and to a lesser extent Cu and Zn.

Sequence extraction shows that the distribution of metals increase in order: oxidisable (e.g., organic substance and sulphides)> fraction bound in the crystal lattice of silicate minerals (residual fraction) > reducible (e.g., iron/manganese oxides)>exchangeable, water and acid soluble(e.g., carbonates

Except manganese which dominated in reducible fraction, the dominance of metals in oxidisable fraction in the soil shows that this fraction has a dominant role in controlling the behavior and transport of these metals in soil.

Heavy metal mobility and availability was assessed with the proportion of heavy metals present in the exchangeable and carbonate bound fraction based on the Tessier' s sequential extraction procedure. The low levels of metals in the this fraction (Cd (14%)> Ni (7,5%)>Pb (3,5%)> Cu (2,6%)> As (2,5%)> Zn (2,2%)> Cr (0,2%)) indicates a low rate of activity and mobility of these metals in soil solution caused by the current physical-chemical conditions in soil.

Key words: Heavy metals , sequential extraction, accumulation, distribution.

СОДРЖИНА

1. ВОВЕД	1
2. ТЕОРИСКА ОСНОВА.....	3
2.1. Почви	3
2.1.1. Генерални информации.....	3
2.1.2. Адсорпциска моќ на почвата.....	7
2.1.3. Јоно-изменувачка способност на почвите.....	9
2.1.4. Рекација на почвата (pH)	11
2.1.5. Анализа на почви	12
2.1.6. Земање на примероци од земјоделски површини.....	12
2.2. Извори на загадување	14
2.2.1. Влијанието на човечкиот фактор врз животната средина	14
2.2.2. Тешки и токсични метали во животната средина.....	16
2.2.3. Биорасположивост на тешките метали во почвата.....	18
2.2.4. Фактори кои влијаат на биорасположивоста на металите во почвата.....	19
2.2.5. Фактори кои влијаат на акумулацијата и мобилноста на металите во почвата.....	21
2.2.6. Бакарот во почвата	23
2.2.7. Никел во почвата	25
2.2.8. Кадмиум во почвата.....	25
2.2.9. Цинк во почвата	26
2.2.10. Арсен во почвата	27
2.2.11. Хром во почвата	29
2.3. Секвенциална екстракција	31
2.4. Теорија и принципи на АЕС-ИСП	33
2.4.1. Аналитички перформанси	35
2.4.2. Различните компоненти на ICP-AES.....	38

2.4.2.1.	Систем за воведување на примерокот.....	38
2.4.2.2.	Перисталтична пумпа.....	38
2.4.2.3.	Инхалатор(nebulizer).....	39
2.4.2.4.	Распрскувачки комори.....	40
2.4.2.5.	Индуктивно спрегната плазма (ИЦП).....	41
2.4.2.6.	ИСП пламеник.....	42
2.4.2.7.	Спектрометар.....	44
2.4.2.8.	Компјутер.....	45
2.4.3.	Постапка при мерење со ИСП-АЕС.....	46
2.4.3.1.	Избор на спектрална линија.....	46
2.4.3.2.	Чувствителност.....	47
2.4.3.3.	Прецизност.....	47
2.4.4.	Интерференци во ICP-OES.....	47
2.4.4.1.	Ефект на матрица.....	47
2.4.4.2.	Спектрални преклопувања.....	48
3.	ЦЕЛ И ДЕЛОКРУГ НА ИСТРАЖУВАЊТО.....	49
4.	МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЊЕ.....	51
4.1.	Климатски карактеристики и географска положба на Валандовската котлина.....	51
4.2.	Геолошко-структурна градба на теренот.....	52
4.3.	Земање на примероци.....	54
4.4.	Лабараториска работа.....	56
4.4.1.	Припрема на проби за анализа.....	56
4.4.1.1.	Принцип на работа.....	56
4.4.1.2.	Постапка на работа.....	57
4.4.1.3.	Подмостри.....	58
4.4.2.	Определување на СЕС.....	59
4.4.2.1.	Принцип на работа.....	59
4.4.2.2.	Апаратура.....	59
4.4.2.3.	Реагенси.....	59
4.4.2.4.	Постапка на работа.....	60
4.4.2.5.	Пресметка.....	60

4.4.3. Определување на органска материја.....	61
4.4.3.1. Принцип на работа.....	61
4.4.3.2. Апаратура.....	62
4.4.3.3. Реагенси.....	62
4.4.3.4. Постапка на работа.....	63
4.4.3.5. Пресметки.....	63
4.4.4. Определување на pH.....	63
4.4.4.1. Апаратура.....	63
4.4.4.2. Реагенси.....	64
4.4.4.3. Постапка на работа.....	64
4.4.5. Одредување на гранулометриски состав на почвата.....	64
4.4.5.1. Физичко- хемиски карактеристики на почвата.....	65
4.4.5.2. Принцип на работа.....	66
4.4.5.3. Апаратура.....	66
4.4.5.4. Реагенси.....	67
4.4.5.5. Постапка.....	67
4.4.5.5.1. Тест мостра.....	68
4.4.5.5.2. Уништување на органска материја.....	69
4.4.5.5.3. Отстранување на растворливи соли и гипс	69
4.4.5.5.4. Отстранување на карбонати.....	69
4.4.5.5.5. Дисперзија.....	70
4.4.5.5.6. Влажно просејување низ сито (63 μm).....	70
4.4.5.6. Калибрација.....	71
4.4.5.7. Калибрација на пипета за земање мостра.....	71
4.4.5.8. Калибрација на дисперзионо сретство.....	71
4.4.5.9. Седиментација.....	72
4.4.5.10. Пресметка.....	72
4.4.5.11. Процент на фракција.....	72
4.4.6. Определување на содржина на карбонати -за варовнички почви.....	73
4.4.6.1. Принцип на работа.....	73
4.4.6.2. Реагенси.....	74

4.4.6.3. Постапка на работа.....	74
4.4.7. Определување на вкупна содржина на тешки метали.....	74
4.4.7.1. Принцип на работа.....	74
4.4.7.2. Реагенси.....	74
4.4.7.3. Лабораториска апаратура.....	75
4.4.7.4. Лабораториски прибор.....	75
4.4.7.5. Постапка на дигестија.....	76
4.4.7.6. Оксидирање на органска материја.....	76
4.4.7.7. Дигестија со азотна и флуороводородна киселина.....	77
4.4.7.8. Слепа проба-blank.....	77
4.4.8. Секвенцијална екстракција на тешки метали.....	78
4.4.8.1. Принцип на работа.....	78
4.4.8.2. Реагенси.....	79
4.4.8.3. Лабораториска апаратура.....	79
4.4.8.4. Лабораториски прибор.....	79
4.4.8.5. Постапка на работа.....	80
4.4.9. Инструментална метода и аналитичка постапка на мерење.....	82
4.5. Пресметки и статистички анализи.....	83
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	84
5.1. Квалитативна контрола.....	84
5.1.1. Прецизност и точност на мерењето.....	85
5.1.2. Точност на методата.....	86
5.2. Почвени карактеристики.....	89
5.3. Вкупна концентрација.....	91
5.4. Екстракциони фракции на Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Cd и As.....	95
5.5. Корелација помеѓу определените параметри во почвата.....	103
6. ЗАКЛУЧОК.....	105
7. ПРИЛОГ.....	107
8. ЛИТЕРАТУРА.....	114

1. Вовед

Акомулирањето на тешки метали во земјоделските почви преставува сериозен еколошки проблем, имајќи ја во предвид нивната способноста за мобилизирање до подземните води и растенијата.

Бројните истражувања докажале дека старата практика на користење на Су-сулфати и други фунгициди за заштита на виновата лоза, како и за други земјоделски култури, во умерените и тропски климатски региони, резултира со значителна акумулација на тешки метали во почвите. Некои од елементите во траги како што се бакарот, цинкот, хром и никел може да бидат или микро хранливи состојки или токсични елементи кое што нешто зависи од нивната концентрација. Од друга страна пак, иако вкупната содржинат на овие метали во почвата е корисен индикатор за почвениот дефицит и / или загадување, таа не ни дава доволно информации за неговото влијание врз животната средина. Достапноста на бакарот, и другите тешки метали, до флората и фауната (како хранлива матерја или отров) и нивната мобилност се повеќе важни фактори кои што треба да се земат во предвид при оценувањето на нивниот ефект врз животната средина (Lepp N., 2003).

Во однос на мобилноста, металите во почвата можат да бидат поделени во две фракции (Rachou и Sauv , 2008): (i) инертна фракција , која се смета за нетоксичен дел, и (ii) лабилна фракција, која се смета за потенцијално токсичен дел. При тоа, за определување на активните форми, се зема во предвид само лабилната фракција, (Gray, C.W, 2004).

Сепак, лабилните форми може да се разликува од еден метал до друг и од еден рецептор до друг, и зависи како од хемиските форми (јонски форми, оксиди, соли и органометали) во кои тие можат да се најдат во почвата, така и од хемиско-физичките карактеристики на самата почва.

За проучување на дистрибуцијата на Cu, Zn, Ni, Cr, As, Cd, Mn и Fe во земјоделски почви на кои се одгледува винова лоза ќе биде користена една постапка која вклучува серија на секвенциални екстракции со различни реагенси, со помош на кои ќе се изврши одвојување на металните форми на

лесно врзани со јонска измена и растворливи во слаби киселини, врзани како резултат на оксидо-редукциони процеси, врзани со органски комплекси, и резидуален дел или врзани за силикати (Tessier et al, 1979; Calvet et al, 1990).

Секвенцијалната екстракција се покажала како доста корисна во:

(а) оценувањето на ретенцијата, мобилноста и биоциклусот како на нутриентите така и на загадувачите во земјоделските и шумските екосистеми (Belanca et al, 1996, Johnson and Petras, 1998);

(б) земање отпечатоци од антропогени извори на тешки метали (Onweremadu, E.U, Duruigbo, C.I. 2007);

(в) идентификување на критични базени и патишта на мобилизација на тешките металите (Patterson, J.W., Passino, R. 1986);

(г) идентификување на почвените и еколошките параметри потребни за подобрување или инхибиција на ремобилизацијата и редистрибуција на метали во траги (Elejalde, C., Romero, F., Ruiz, E., and Gomez, G. 1992); и

(д) воспоставување на индекси за биорасположивост на метали во траги и индекси за токсичност (Weng, L.P., Wolthoorn, A., Lexmond, T.M., Temminghoff, E.J.M., and Van Riemsdijk, W.H. 2004).

2. ТЕОРЕТСКА ОСНОВА

2.1. ПОЧВИ

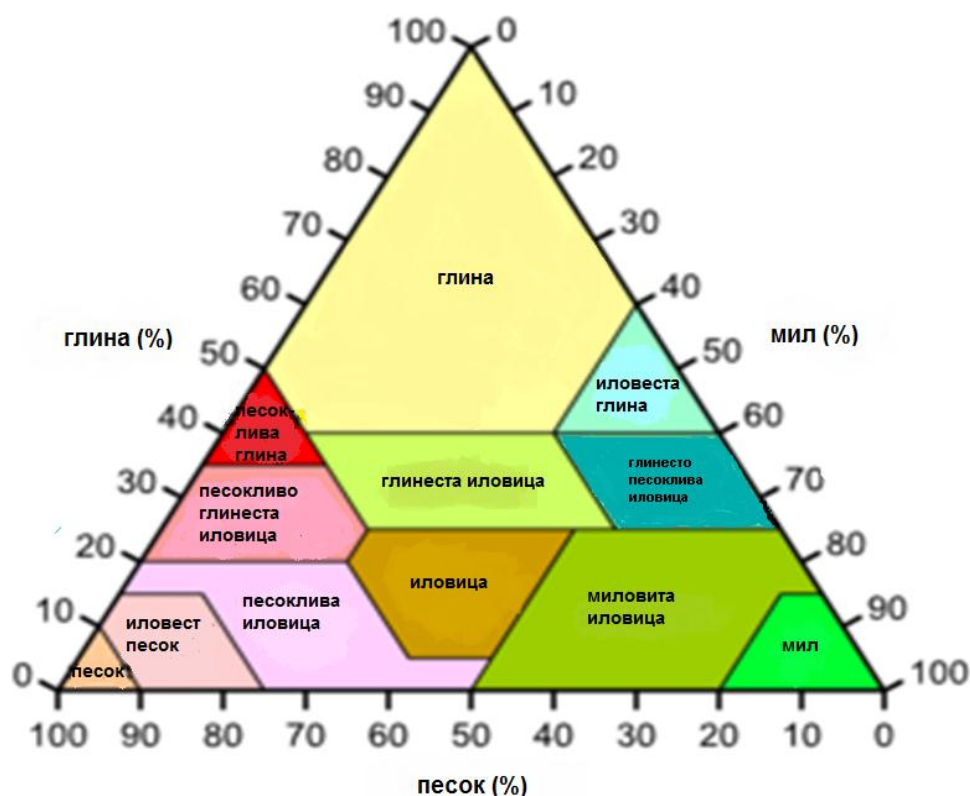
2.1.1. Генерални информации

Почвата има својство да ја онеспособи мобилизацијата на загадувачите во подлабоките делови на земјата и во подземните води. Ова нејзино својство главно се должи на сорпциските способности на почвата, кои се утврдени со нејзините физичко-хемиски карактеристики, како што се, содржината на одредено количество на глина или органски фракции во почвата, pH, содржина на вода, температурата на почвата и содржина на оделни метални јони. За подобро разбирање на процесите на сорпција како и другите процеси кои се случуваат во почвата, прво треба да се запознаеме со структурата на самата почва.

Почвата всушност преставува смеса на органски и неоргански материи, вода и гасови, кои се наоѓаат во динамичка рамнотежа.

Таа настанува од карпест материјал при процесите на распаѓање, при што, во крајната нејзина фаза на настанување таа се состои од песок, прашина и глина. Песокот има димензии од 0,05 mm до 2,0 mm. Во својот состав најчесто содржи кварц, па од тие причини е многу порозен, а почвата со висока содржина на песок тешко може во себе да ја задржи водата и растворените соли.

Прашината ја сочинуваат честички со димензии од 0,002 до 0,5 mm, а по состав може да биде кварц или алуминосиликатни минерали. Честичките со димензии помали од 0,002 mm ги сочинуваат глините. Текстурата на почвата се определува врз основа на содржината на глина, песок и прашина, така да постојат повеќе видови на почви: глиновити почви, пескливи почви, прашинести почви и комбинација на овие основни видови (слика 1).



Слика 1. Текстура на почвите прикажана во трокомпонентен систем

Figure 1. Texture of soils shown in the three component system

Органските компоненти се застапени со најмногу 2 до 5%, но и покрај тоа се многу значајни за неговиот квалитет, и со заедничко име се нарекуваат хумус. Тој настанува со деградација на изумрени организми, растенија и животни, при што целулозата се разградува, лигандите се модифицираат а протеините главно се зачувуваат. Улогата на хумусот во почвата е многу важна бидејќи тој содржи вода и соли и го зголемува јоноизменувачкиот капацитет на почвата.

Неорганскиот дел во почвите го сочинуваат секундарните минерали, настанати со деградација на примарните минерали на карпите од кои почвата настанала и аморфни неоргански материји.

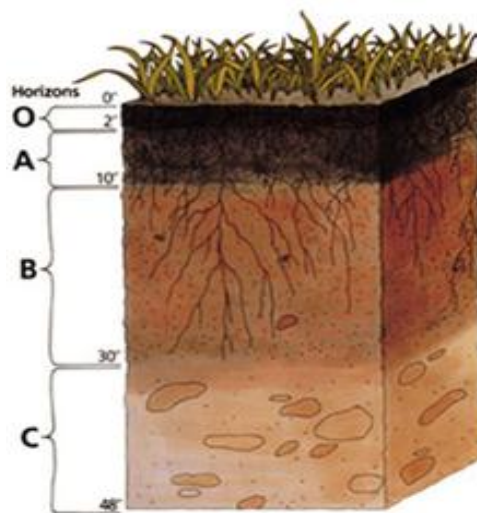
Во секундарни минерали со кристална структура спаѓаат глиновитите минерали (монтморилонит, халоизит, каолинит и др.), кристални оксиди (гетит, џипсит и др.), алуминосиликати и карбонати.

Аморфната неорганска фаза се состои од хидроксиди на железо, алуминиум и силициум. Односот на кристалната и аморфната фаза во почвите е силно променлив но може да се каже дека кристалната фаза е застапена со 80% и повеќе.

Водите и воздухот го исполнуваат интерстициалниот простор помеѓу честичките на почвата. Зголемената содржина на песок ги смалува количините на задржана вода, но затоа водата секогаш кога ја има е на располагање на растенијата. Во колку содржината на глина е поголема, водата се задржува во глините, но тогаш е готово недостапна за растенијата. Од друга страна воздухот во почвата е исто така, многу значаен, пред сè за пониските видови на билки, алги и бактерии, со оглед што влијаат на тоа дали во почвата ќе се одвива оксидациона (аеробна- во присуство на кислород) или редукциона (анаеробна- во отсуство на кислород) деградација. По својот состав воздухот во почвата е многу сличен на атмосферскиот, со таа разлика што содржината на CO_2 во почвата е далеку поголема поради продукција на овој гас по низата деградациони процеси на органска материја.

Почвите, според својот хемиски состав и физичко-хемиските процеси кои се одвиваат во нив, преставуваат најсложен хетероген систем во литосферата. Деградацијата на органските и неорганските, присуството на водна и гасна фаза, присуството на коренови системи на билките, бактериите, инсектите и некои животинчиња ја чинат почвата до таа мера комплексна да готово е невозможно сеопфатно да се проучат сите интеракции кои во неа се одвиваат. Во тој сплет на процеси посебно место заземаат процесите поврзани со промет на штетни материи, како што се течките метали, на пример. Нивното проучување се заснива на идентификација и проучување на концентрацијата на тие материи во почвата, проучување на процесите и хетерогената рамнотежа помеѓу цврстата, течната и гасовитата фаза и конечно во предвидување во која мера тие материи се штетни за околината (Блажо Боев, Соња Лепиткова, 1989).

Како што се гледа од слика 2, профилот на почва се дели на хоризонти кои содржат различни компоненти. Горниот хумусен хоризонт (А-хоризонт) содржи најмногу органски материи, другиот В-хоризонт под него содржи најмногу минерални материи, кој во текот на испирање на овој хоризонт со вода тој осиромашува во однос на Fe, Al и ситнозрнестиот глиновит материјал (елувијална зона) , а во него се задржуваат материи отпорни на испирање. Третиот, С-хоризонт се состои од компоненти од кои почвата настанала, но не само карпести прекурсори од кои настанува одредено земјиште туку во добар дел и од деградациони производи на овие прекурсори, тој исто така, концентрира и материи испрани од претходниот слој, како што се : Fe, Al и глини (илувијална зона).



Слика 2. Почвен профил А-хоризонт (содржи најмногу органски материи), В-хоризонт (содржи најмногу минерални материи), С-хоризонт (содржи компоненти од кои почвата се формирала)

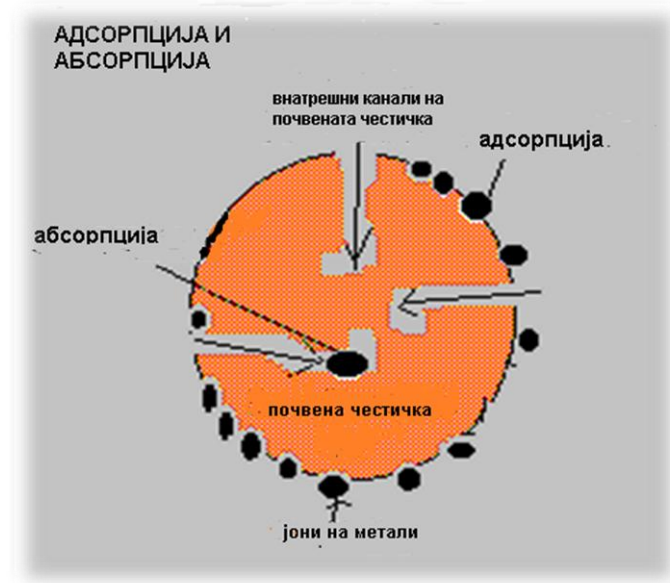
Figure 2. A soil profile horizon (containing mostly organic matter), C-horizon (contains the most mineral substances), C-horizon (which contains the components of soil are formed).

Во процесот на загадување на почвата, вториот хоризонт е особено важен, и тоа токму поради зголемената содржина на глини кои јоноизменувачки ги врзуваат повеќето материи. Во него најмногу се концентрираат познати тешки и токсични метали како што се :Pb, Cd, Hg, Co, Ni, радиоактивниот Cs и

други. Тоа се обично оние елементи кои при дадени физичко-хемиски услови (оксидациона и благо кисела средина) во почвите остануваат во растворниот (мобилниот) облик, а кои водата ги испира од самата површина и ги пренесува во подлабоките слоеви на почвата каде се врзуваат за глината (се фиксираат со глините). Во подрачја изложени на врнежи се распознаваат три основни процеси на постанок на почвите: подсолизација (во влажните климатски подрачја) и калцификација (во аридните предели). Подсолзацијата е процес на деградација на прекурсорите на почвата и самата почва под дејство на кисели водени раствори ($pH < 4$) кои настануваат како последица на деградација на органските материи на површината на почвениот слој. При тоа, растворените соли и оксиди на метали, особено железото и алуминиумот се носени во подлабоките делови на почвата.

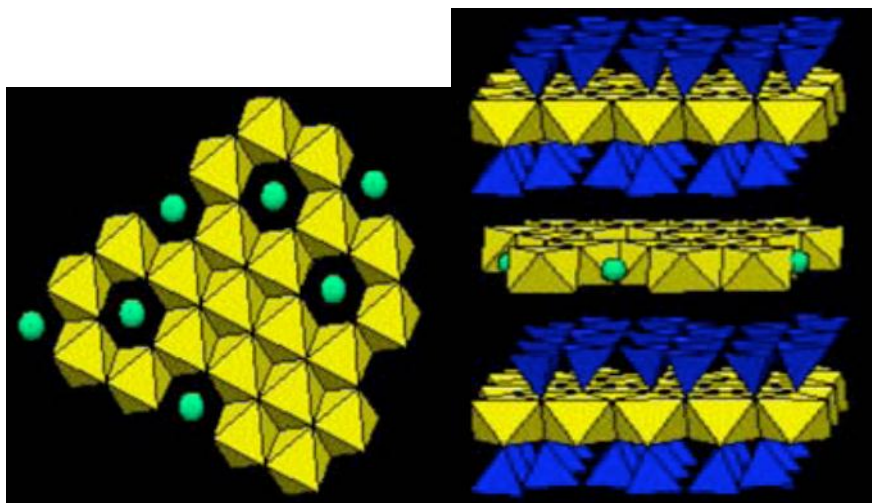
2.1.2. Адсорпциска моќ на почвите

Адсорпцијата е еден од најважните хемиски процеси во почвата. Таа ја одредува количината на растителните хранливи материи, металите, радионуклеиди, пестициди и други органски хемикалии кои се задржуваат на површината на почвените честички, и според тоа е еден од основните процеси кои влијаат на транспортот на хранливи материи и контаминенти во почвите. Способноста на почвата да складира и да акумулира метали во трагови до одреден степен се должи на нејзиниот адсорпциски капацитет. Од друга страна, значаен процес на миграција на тешки метали во почвата може да започне со промена во условите кои што ја контролираат мобилноста на адсорбираните метали. Определувањето на факторите кои ја контролираат миграцијата, адсорпција и акумулација на елементи во траги во почва и седименти ќе биде една од основните задачи во овој магистерски труд.



Слика 3. Шематски приказ на процесите на адсорпција и абсорпција

Figure 3. Schematic representation of the processes of adsorption and absorption.



Слика 4. Шематски приказ на абсорбирање на некој метал од страна на монтморионитот

Figure 4. Schematic representation of absorption of a metal by montmorionitot

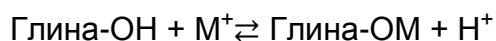
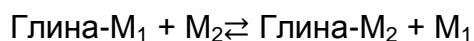
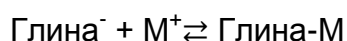
Слободните јони на тешките метали во почвениот раствор може да имаат токсични ефекти врз растенијата, животните или луѓето, и нивната токсичност е поврзана со нивната мобилност во почвата. Колку е поголема

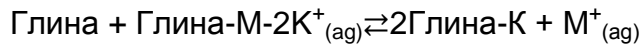
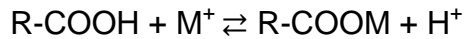
мобилноста, толку е поголем ризикот од токсичност предизвикан од овие метали. При тоа, треба да се знае дека мобилноста на тешките метали освен од карактеристиките на самиот метал, зависи пред се од физичките и хемиските својства на почвата (Nelson D.W,1983) Една од поважните процеси кои влијаат на мобилноста на тешките метали во почвата е адсорпцијата. Адсорпција е појава во која метални јони, кои обично носат позитивен полнеж, се привлечени од цврстите честички на почвата, како што се глина и органска материја, кои најчесто се носители на нето позитивен полнеж. Овој процес често е реверзибилен и металите адсорбирани врз цврстите материји се наоѓаат во рамнотежа со металите во почвениот раствор. Ова значи дека, оние метални јони кои имаат поголем афинитет за адсорпција ќе бидат отстранети од почвениот раствор и ќе станат помалку мобилни од јоните со послаб афинитет за адсорпција. При тоа треба да се прави разлика помеѓу процесот на адсорпцијас, која се случува на самата површина на почвените честички, и абсорпција која се случува во внатрешните канали на честичките (слика 3 и 4).

2.1.3. Јоноизменувачка способност на почвите

Јоноизменувачката способност на почвите како што е споменато погоре, се темели на глините и органските материји. Улогата на глините во јоноизменувачката способност на почвите е сепак доминантна бидејќи таа поседува голема површина на која се одвиваат реакциите со јоните од течната фаза кои продираат во земјата.

Глините во кои Si јоните се заменети со Al јони имаат анјонски карактер, така што при високи pH вредности OH групите го губаат H⁺ јонот, односно се заменуваат со катјони. На ист начин реагираат и органските супстанции во почвите. Реакциите на јонските измени се следните:

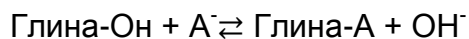




Рамнотежата која се воспоставува во почвата помеѓу катјоните, јоноизменувачите и растенијата постојани се менува. Така на пример растението троши K^+ па затоа овој јон континуирано се ослободува од глините, на нагово место доаѓаат некои други катјони. Полнежот на катјоните влијае на нивната сорпција според низата: $\text{M}^{3+} > \text{M}^{2+} > \text{M}^+$. Тоа значи дека сорпцијата на катјони, значајни за глините, може да се опише со следниот низ:



Што се однесува до анјонската изменувачка моќ на глините, таа е мала и може да се прикаже со реакцијата:

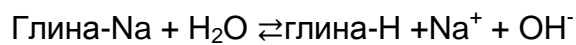


Така, нитратите можат да бидат слабо врзани во матриксот на глините, додека фосфатите и арсенатите се врзани посилно од нитратите и тоа особено од страна на врзаниот Al и Fe во глините.

Јоноизменувачката способност на глините се изразува во милиеквиваленти во 100 грама на почва. Глините по нивните јоноизменувачки способности да врзуваат катјони во еквиваленти по килограм глина можат да се подредат во следниот низ: вермикулит (1-1,5) > монтморионит (0,7-1,2) > хлорит (0,1-0,4) > каолинит (0,03-0,15). Тоа значи дека најдобри јоноизменувачки глини се од 2:1 типот, потоа 2:2 типот, а најслаби се глините од 1:1 типот.

2.1.4. Реакција на почвата (pH)

Во зависност од катјоните кои доминираат во почвите се воспоставуваат негови различни pH вредности. И во овие процеси учествуваат глините бидејќи во најголем дел од нив може да се ослободат или за нив да се врзат катјони. Сите останати физичко-хемиски процеси, како на пример, производот на растворливост на тешко растворливите соли, не влијае битно на pH на почвата. Константирано е дека на порастот на pH значително влијаат катјоните на Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , и тоа спрема реакцијата:



Сосема обртно влијание имаат Al^{3+} и Fe^{3+} , односно H^+ јоните. Овие јони даваат киселост на средината:



Во принцип киселите почви се карактеристични за влажни климатски области (хумидни), додека базните земјишта се создаваат во сушни (аридни) климатски области. Мобилизацијата и транспортот на одделните катјони во земјиштето зависат од Eh-pH условите, односно од растворливоста или нерастворливоста на цврстата фаза која настанува од одделни катјони. Така на пример, Ca и Mg во алкални средини градат нерасторни карбонати, а Fe, Mn, и Al над pH 6 градат нерастворни хидроксиди. На овој начин не се врзуваат само катјоните туку и анјоните кои инаку се наоѓаат во значителни количини во почвата и, а кои се важни за растварањето, транспортот и депозицијата на разни катјони меѓу кои спаѓаат и тешките и токсични метали.

2.1.5. Анализа на почви

Почвата е главен извор на хранливи материи за земјоделските култури. Почвата, исто така обезбедува услови за правилен раст на растенијатана различни начини. Познавањето на почвениот квалитет и неговото одржување е основен фактор за продуктивноста на различни култури. Исправноста на почвите може да се оценува од страна на квалитетот и приносот на културите

одгледувани на нив. Сепак, ова е генерална оценканаправена од страна на земјоделците. Додека научна процена е можна само преку детални физички, хемиски и биолошки анализи на почвите.

Хранливите материи од суштинско значање за правилен раст и развој на земјоделските култури, како што се N, P, K, Ca, Mg и S се нарекуваат макронутриенти, додека Fe, Zn, Cu, Mo, Mn, B и Cl се нарекуваат микронутриенти. Неопходно е да се оцени капацитетот на почвата за снабдување со хранливи материи, со цел да се обезбеди доволно количини на хранливи материи потребни за растенијата. Така, лабораториите за тестирање на почвите се неопходна алка во управувањето со хранливи состојки за правилен раст на културите

2.1.6. Земање на примероци од земјоделски површини

Методите и процедурите за добивање на почвени примероци варира во зависност од целта на опробувањето. Анализа на почвени примероци може да биде потребно како за еколошки така и земјоделски цели. Точноста на резултатите во голема мера зависи од тоа како ќе биде спроведено опробувањето. Не-репрезентативни примероци се најголемиот извор на грешка во извршувањето на проценката за плодноста или загадувањето на почвата. Почви се разликуваат од место до место. Поради тоа, треба да се направат соодветни напори за земените проби да бидат што по репрезентативни.

При земање на проба, претходи визуелизација на теренот и забелешка на вариации во боја, текстура, наклон, управување во полето. Потоа следи демаркација на теренот во униформни делови, од кои што мора да се земат оделни примероци. Од места каде што не постои забележителни разлики во наведените услови, едно поле може да се претстави како униформна единица за опробување. Таквата единица не треба да надминува 1-2 ха, и таа мора да биде област која се обработува континуирано подолго време од страна на ист земјоделец. Всушност земањето проби екомпромис меѓу трошоци, труд и време од една страна, и прецизност од друга страна (Hans Werner Mueller, Bodo Harazin, Awadis Arslan, 2003).

2.2. ИЗВОРИ НА ЗАГАДУВАЊЕ

2.2.1. Влијанието на човечкиот фактор врз животната средина

Терминот загадување значи промена на физичките, хемиските и биолошките својства на воздухот, водата или почвата, кои негативно можат да влијаат на здравјето, опстанокот или активностите на луѓето и на другите живи организми. При тоа, под загадување со дадена супстанција на животната средина се подразбира отстапување од нормалните вредности на таа супстанца во животната средина, како и појава на нови компоненти кои не се карактеристични за нормални услови. Класификацијата на загадувачите на животната средина се ограничува на следните параметри:

- Агрегатната состојба на загадувачите,
- Супстанции во животната средина кои се емитирани од страна на загадувачи
- Тип на загадувачот (физички, хемиски,биолошки или радиоактивен)
- Извор на загадување(земјоделска активност)

Промена на составот на оделни компоненти на животната средина , предизвикано од емисија на оделни загадувачи, се поврзани со активноста на самата природа и на човековата активност. Во контекст на ова може да се каже дека загадувањето на животната средина може да биде предизвикано од два фактора од кои едниот е самата природа а другиот е вештачки односно човечки, па разликуваме:

- Природни загадувања и
- Антропогени загадувачи.

Овие загадувачи се наречени со заедничко име “примарни загадувачи”. Освен примарни, постојат и секундарни загадувачи, кои потекнуваат од примарните.

Значи, примарните загадувачи потекнуваат директно од природата или човекот а секундарните настануваат со хемиска или физичка трансформација на нив.

Природните извори на загадување имаат релативно низок удел во предизвикувањето на штетни ефекти по здравјето и благосостојбата на живиот свет на планетата, бидејќи нивото на еколошка штета е на многу пониско ниво од онаа предизвикано од антропогени загадувачи, а исто така ,главните извори на природни загадувачи се епизодични и минливи.

Антропогените извори на загадување се многу сериозен и широк проблем, особено со порастот на населението а со тоа и порастот на човековите потреби.

Загадување на водата и почвата е секоја физичка, хемиска или биолошка промена на нивниот квалитет што ги прави несоодветни за нивно користење. Тоа се случува кога во водата или почвата се додаваат големи количини на материјали, кои што имаат негативно влијае. Постојат многу начини на кои водата или почвата може да бидат загадени, некои од нив се случуваат по природен пат, но најчесто тоа е главно резултат на човековите активности.

Изворите на загадувачи се категоризирани во:

- точкasti извори на загадување и
- дифузни извори на загадување.

Точкастите извори на загадување, загадувачките супстанции директно ги емитураат во екосистемот (канализациски цевки, бунари),

Дифузните извори на загадување се расфрлени или дифузни извори на загадување, без да имаат одредена локација каде што тие се испуштаат во животната средина. Дифузните извори се: фарми, тревници, градини, градилишта, патишта, улици и паркинзи. Тие се тешки за мониторинг и за регулирање. Заклучно може да кажеме, главни извори на загадување на животната средина може да се класифицираат на општински, индустриски и земјоделски.

Општинските и домашните активности произведуваат голема маса на, генерално, не толку опасен отпад. Меѓу другото, тоа се отпадоци од разни урбанистички активности, отпадоци добиени при чистење на улици, паркови и градини, депонии како и отпадни води од домаќинствата. Овие отпадоци можат да преставуваат контаминирачки агенси за површинските и подземните води и околните почви.

Индустриските отпадни води можат да се разликуваат значително, во зависност од тоа за каков вид на индустрија се работи.

Земјоделските активности ги опфаќа фармите, преработка на храна, живинарски фарми, како и наноси од ерозија поради несоодветно искористување на почвата, потоа соединенија на азот и фосфор, разни вештачки губрива и др.

Хемикалиите навлезени во почвата постепено ќе си го најдат патот до подземните водотоци, при што доаѓа до загадување на подземните води. При тоа, еднаш загадените водотеци е многу тешко и скапо да се детектираат и прочистат.

2.2.2. Тешки и токсични метали во животната средина

Различни количини на тешки метали може да се најдат насекаде: во почвата, водата, седиментите, растенијата. Хемикалии, како што се тешките метали кога еднаш ќе се воведат во животната средина можат понатаму да се шират на другите еколошки компоненти, кое што нешто може да биде предизвикано од природата на интеракции кои се случуваат во овој природен систем. Течките метали хемиски или физички можат да стапауваат во интеракции со природните системи, при што ја менуваат нивната форма на постоење во животната средина. Генерални, тие можат да се раствараат, да го менуваат оксидациониот број или да се таложат. Тешките метали може да бидат врзани или апсорбирани од специфични природни супстанции, кои можат ја зголемат или намалат нивната мобилност.

Во целина многу почви содржат широк опсег на тешки метали со различна концентрација, која што зависи од околните геолошки структури и антропогени и физички активности кои се случуваат или некогаш се случиле. Металите кои можат да се појават се Fe, Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd, Hg, и др. При што, транспортот на металитене зависисамо од физичко-хемиските својства на металите, туку и од физичките и хемиските својства на почвата и водата, како на пример: содржината на органска матрија во почвата, количеството на глинен фракција, минеролошкиот состав, pH, и друго.

Потеклото на тешките метали во животната средина може да биде од природно или антропогено потекло (Табела 1). Контаминација на животната средина се јавува главно како резултат на човековите активности, како:

- Рударство на руди на метал (складирање на отпад, атмосферски влијанија на метали руда во затворени рудници, истекување);
- Земјоделство (минерални ѓубрива, пестициди, сушење супстанции, конзерванси, отпадоци форма свињи и живина, одгледување на компост и арско ѓубре, отпадни води, корозија на метални предмети);
- согорување на фосилните горива;
- Металургија (специјалист легури и челик);
- Електроника (производство на полупроводници и други електронски елементи, канализација, корозија на неисправни електронски елементи);
- Хемиска индустрија (канализација, случајно истекување);
- Пигменти и лакови (канализација, antifouling бои, атмосферски влијанија на пигменти и бои).

Табела 1. Извори на тешки метали во животната средина.

Table 1. Sources of heavy metal in the environment

ИЗВОРИ НА ТЕШКИ МЕТАЛИ / SOURCES OF HEAVY METAL		
Дифузни извори /diffuse sources		Точкасти извори /point sources
Природни /natural	Антропогените /anthropogenic	Антропогените /anthropogenic
<p>Хемиска и физичка деградација на метаморфни карпи и почви се чести извори на тешки метали во седименти и во воздухот. Други останати придонеси вклучуваат распаѓање на изумрени растителни и животински остатоци, врнежите или атмосферски таложења на воздушните честички од вулканска активност, еолска ерозија, чад од шумски пожар,</p>	<p>Површинско истекување од рударските операции обично има ниска pH вредност и содржи високо нивоа на метали како железо, манган, цинк, бакар, никел и кобалт.</p> <p>согорување на фосилни горива ја загадува атмосферата, со метални честички кои на крајот доспеваат до површината на земјата. Урбанистички дифузни загадувачи(патишта, паркинзи и др) често содржи метали. Во моментов, антропогени влезови на метали надминува природните влезови.</p>	<p>Отпадните води од домаќинствата ефлуент содржи метали од метаболитички отпад, корозија на водоводни цевки, и производи за широка потрошувачка.</p> <p>Индустриски отпадни води и отпад талог може да значително да придонесе за метал вчитување.</p>

Загадувањето на животната средина со тешки метали во последно време предизвикува сериозни еколошки проблеми, бидејќи во целиот свет био-акумулацијата на овие елементи е надвор од границите на толеранција за живите организми и поради тоа претставува долгорочен ризик фактор за екосистемот на земјата (Moreno, L., Neretnieks, I., 1999). Индустриските, урбаните и земјоделски активности се главните извори на тешки метали во животната средина. Прецизна идентификација на вистинските извори на контаминација со тешки метали на почвата и водните ресурси е итно, како резултат на акутното, тешко, упорно влијанија на овие загадувачи врз човековото здравје и на одржливоста на екосистемите.

Некои негативни ефекти од загадувањето може да опстанат дури 50 до 100 години откако местото ќе се затвори.

2.2.3. Биорасположивост на тешките метали во почвата

Метали може да бидат дисперзирани во почвата, водата и воздухот. Геолозите главно се занимават со металите дисперзирани во почвата и седиментите, растворени во подземните и површинските води, суспендирани како честички во површинските води, и во течноста во порите на седиментот. Биоакумулирањето на металите од биотата во површински води и растенијата и животните во почвените средини негативно може да влијае на луѓето. Во површинските и подземните води, почвата и воздухот, биорасположивоста е комплексна функција на многу фактори, вклучувајќи ја целосната концентрација и специјација (физичко-хемиски форми) на металите, минералогитатата, pH, редокс потенцијалот, температурта, вкупна органска содржина, како и обемот на вода, брзината на протекување на водата, и времетраењето на достапност на водата, особено во суви и полу-суви средини.

Покрај тоа, транспортот со помош на ветарот и отстранувањето од атмосферата со врнежите исто така треба да се земаат во предвид. Многу од овие фактори се разликуваат сезонски и привремено, и повеќето фактори се

меѓусебно поврзани. Како резултат на тоа, промена на еден фактор може да влијае на неколку други. Покрај тоа, обично лошо разбраните биолошки фактори кои што се чини дека силно влијаат врз биоакумулацијата на металите, значително го инхибираат предвидувањето на биорасположивоста на металите (McLaughlin, M.J., Hamon, R.E., McLaren, R.G., Speir, T.W., Rogers, S.L, 2000).

Со цел да се разбере биорасположивоста, растителните материјали и селективните хемиски процеси во почвата мора да бидат анализирани и резултатите да бидат споредени. Почвената рН вредност, количеството на органски материји, како и содржината на сулфур и карбонати се главните фактори кои треба да се утврдат за да се овозможи точна проценка на елементарните резерви, мобилноста, и биорасположивоста.

2.2.4. Фактори кои влијаат на биорасположивоста на металите во почвата

Навлегувањето на елементи во трагови во растенијата е генерално првиот чекор на нивниот влез во земјоделско-прехранбениот ланец. Всушност биоакумулацијата на елементите во трагови зависи од:

- (1) движењето на елементи од почвата до коренот на растенијата,
- (2) премин на елементите низ мембраната на епидермалните клетки на коренот,
- (3) превоз на елементите од епидермалните клетки кон другите клетки на растението, и

По биоакумулацијата, металите се достапни за тревопасните животни и луѓето директно и преку синџирот на исхрана. Единствен ограничувачки чекор за елементарен влез во синџирот на исхрана е од земјата до коренот. Од овој критичен чекор обично зависи концентрацијата на елементите во почвениот раствор, кој што обично е контролиран од страна на локалните почвени физички и хемиски услови, вклучувајќи содржина на вода, рН, рЕ, и други фактори.

Освен овие фактори исто така значајно влијание имаат и климатските влијанија како и почвениот тип, овие два фактори во голема мера ја контролираат мобилност и достапноста на металите и металоидите во почвата.

2.2.5. Фактори кои влијаат на акумулацијата и мобилноста на металите во почвата

Во почвата металите може да се најдат во различни форми: (а) растворени, (б) лесно адсорбирани (в) врзани за карбонати, (г) врзани за железо и манган оксиди, (д) врзани за органски материи, и (ф) цврсто врзани во структурата на кристалните решетки на минералите (Salomons, 1995).

Различни метали покажуваат различна природа во однос на овие фракции. Поделбата силно варира во зависност на рН вредноста, редокс условите, содржината на органски материи, и други фактори на животната средина (Salomons, 1995). Релативната мобилност и биорасположивост на метали во трагови поврзани со различни фракции се прикажани во Табела 2.

Активноста на водородниот јон (рН) е веројатно најважниот фактор кој ја регулира метал специјацијата, растворливоста од минерални површини, транспортот, и евентуално биорасположивоста на металите. рН влијае и врз растворливоста на металите врзани за хидроксидни минерали и адсорпциско-десорпциските процеси.

Адсорпцијата, која се јавува кога растворените метали се прикачени на површината на честички (особено железо, манган и алуминиум оксид минерали, глина, и органски материи), исто така силно зависи од рН вредноста (Bourg, 1988). Големината на честичките и вкупната површина

достапна за адсорпција се важни фактори во адсорпциските процеси и можат да влијаат на биорасположивоста на металите (Luoma, S.N., 1983).

Температурата, исто така може значително да влијае врз биорасположивоста и мобилноста на металите во почвата (Luoma, S.N., 1983).

Табела 2. Релативна мобилност и достапност на метали во трагови (модифицирана од Salomons, 1995)

Table 2. Relative mobility and availability of trace metals (modified from Salomons, 1995).

МЕТАЛНИ ВИДОВИ И АСОЦИАЦИИ	МОБИЛНОСТ
Подложни на јонска измена (растворени) катјони	(висока) Промени во катјонскиот состав може да предизвика ослободување поради јонска размена
Метали врзани за карбонати и фосфати	(Средна/висока) Силно зависи од pH на средината
Метали поврзани со Fe-Mn оксиди	(средна) Промени во редокс услови може да предизвика ослободување, но некои метали можат и да исталожат ако сулфидниот минерал во моментов е нерастворлив
Метали поврзани со органска материја	(средна / висока) Со текот на времето, доаѓа до распаѓање / оксидација на органската материја

2.2.6. Бакар во почвата

Бакарот (Cu) е тежок метал со атомски број 29 и релативна атомска маса 63,54 и според приоритетната листа на опасни супстанции (CERCLA од ATSDR- Agency for Toxic Substances & Disease Registry) е на 128-мо место според токсичноста за човекот. Бакарот е црвеникав метал кој се појавува природно во карпи, почва, вода, седимент и во ниско нивоа во воздухот.

Неговата просечна концентрација во земјината кора е околу 50 ppm или, 50 грама бакар на 1.000.000 грама почва. Бакарот исто така се појавува природно во сите растенија и животни. Тој е есенцијален елемент за сите познати живи организми вклучително и луѓето при ниско ниво на внес. При многу повисоки концентрации, можна е појава на токсични ефекти.

Бакарот навлегува во животната средина преку испуштање од рудници за бакар и други метали и од постројки што произведуваат или користат бакар или бакарни соединенија. Освен овие, исто така значајни антропогени извори на загадување со бакар и други тешки метали, особено на земјоделски површини, преставуваат и разните фосфатни губрива и фунгицидите кои неконтролирано се користат од страна на земјоделците.

Градинарските производи кои содржат бакар и се користени за контрола на одредени болести кај растенијата (фунгициди, син камен) се исто така потенцијален извор на изложеност преку контакт со кожа или ако се случајно проголтани.

Почвата генерално содржи од 2 – 250 ppm бакар, иако концентрации до 17.000 ppm биле најдени блиску до постројките за производство на бакар и месинг.

Бакар во почвата е многу силно адсорбиран и е еден од најнеподвижните метали во почвата. Фактори кои влијаат на адсорпцијата на бакарот во почвата се: количеството на органска материја, манган и железо оксидите и видот на глина присутен во почвата. Растворливоста, мобилноста и биорасположивоста на бакарот многу зависи од pH на почвата. Достапноста на бакарот е највисока при пониски pH вредности и при оптимална pH вредност пониска од 5.

Бројните истражувања докажале дека старата практика на користење на Си-сулфати и други бакарни фунгициди за заштита на виновата лоза, како и за други земјоделски култури, во умерените и тропски климатски региони, резултира со значителна акумулација на Си во почвите. Поголемиот дел од бакарот акумулиран во листовите и почвата како резултат на прскање со фунгициди, ќе биде задржан од страна на почвата како резултат на

биолошкиот циклус и орањето. Споредбата на детектирани содржини на бакар од 110 mg / kg до 1500 mg / kg, со своите вообичаени содржини во земјоделските почви (20 - 30 mg на килограми почва) укажува на лошата земјоделска практика на примена на бакарните фунгициди.

Бакарот може да навлезе во телото на човекот при пиење вода или јадење храна, почва или други субстанции што содржат бакар. Бакарот може исто така да навлезе во организмот при дишење воздух, прашина или пареи загадени со бакар.

После јадење или пиење бакарот бавно навлегува во крвотокот и се дистрибуира во целото тело. Одредени субстанции изведени во храната со бакар може да влијаат на количината на бакар што се внесува во крвотокот од гастроинтестиналниот тракт. Не е познато колку бакар се внесува преку белите дробови или кожата. Бакарот се елиминира од организмот со фецес или урина. Потребно е неколку дена за бакарот да се елиминира од телото. Генерално нивото на бакар во телото останува константно (количината што се внесува во организмот е еднаква на количината што се елиминира).

Бакарот е есенцијален за добро здравје. Сепак, изложеноста на високи дози може да биде опасна, и да предизвика оштетување на црниот дроб и бубрезите, па дури и смрт. Не е познато дали бакарот може да предизвика рак кај луѓето. USEPA не го класифицира бакарот како хуман карциноген затоа што не постојат доволно студии за рак кај луѓето или животните.

2.2.7. Никел во почвата

Основната геологија и процесите на формирање на секундарниот материјал во животната средина имаат силно влијание врз висината на никел во почвите, повисока средна концентрација е забележана кај почви со фина текстура како што се глините, отколку во почви со покрупен грануларен состав како пескливи почви (Kabata-Pendias 2007;). Антропогените активности резултираат со широка распространетост на никелот како во атмосферата така и во почвата и водата, а најмногу од согорувањето на нафта и јаглен. Локализирана контаминација со никел, исто така, може да се случи во близина

на топилници или се поврзани со рударски активност. Земјоделските ѓубрива, особено фосфати, исто така се значаен извор на никел во почвата. Природната минералогичката на никелот вклучува сулфиди и силикати, со соодветно ниска еколошка мобилност (IARC 1976). При секвенцијални екстракции на почвата, никелот најчесто се наоѓа претежно во резидуалниот и редукционите фракции (Kabata-Pendias, 2008). Во земјоделските почви и почви третирани со компос, најголем процент од никелот е врзан за органската материја, дел од кој тој лесно може да се мобилизира при поагресивни услови (Kabata-Pendias, 2007). Многу соединенија на никелот се растворливи при рН вредности помала од 6,5 (IPCS, 1991).

2.2.8. Кадмиум во почвата

Отпадот од индустријата главно завршува во почвите. На пример производство на цинк, преработка на фосфатна руда и био индустриски ѓубриво. Кадмиумот може да влезе во воздухот при) согорување на отпадот од домаќинствата и согорувањето на фосилните горива. Друг важен извор на кадмиум е производство на вештачки фосфатни ѓубрива. Дел од кадмиумот завршува во почвата по ѓубрењето кое се применува на обработливо земјиште а од таму се промива во површинските и подземните води. Кадмиумот абсорбиран од страна на тилната може да се транспортира на големи растојанија. Тој е силно адсорбиран од страна на органската материја во почвата. Кога кадмиумот е присутен во земјата може да биде исклучително опасен, особено ако дел од тој кадмиум влезе во синџирот на исхрана. Почви кои се закиселени ја зголемуваат мобилизацијата на кадмиумот, а со тоа и потенцијалната опасност за животните чии што опстанок е зависен од растенијата. Кадмиумот може да се акумулира во нивните тела, особено кога тие јадат повеќе растенија. Кравите може да имаат големи количини на кадмиум во своите бубрези.

Дождовни глисти и други почвени организми се многу склони на труење со кадмиум. Тие може да умрат и при внес на многу ниски концентрации на кадмиум во почвата, и сето тоа да ја наруши целокупната конструкција на почвата. Кога концентрацијата на кадмиум во почвата се високи тие можат да

влијаат на почвените процеси, на микроорганизмите и се закана за целокупниот глобален екосистем.

Во водните екосистеми кадмиумот може да се акумулира во школки, остриги, ракчиња, јастози и риба. Осетливоста на кадмиум можат да варира во голема мера помеѓу водните организми. Морските организми се знае дека се поотпорни на труење со кадмиум од слатководните организми. Труењето со кадмиумкај човекот предизвикува висок крвен-притисок, заболување на црниот дроб и нервниот систем или оштетување на мозокот.

2.2.9. Цинк во почвата

Цинкот е есенцијален микроелемент за флората и фауната вклучувајќи ги и луѓето. Тој е составен дел на бројни ензими чија кои делуваат како активатори во енергетскиот метаболизам и генетската транскрипција. Недостатокот на цинк во организмот на и животните може да предизвика намалување на растот, кожни лезии и сексуална незрелост како и намалување на сетилото за вкус.. Препорачана дневна доза на цинк за возрасен е околу 15 mg на ден (MERTZ). Содржината на цинк во општо игра важна улога во биохемиските процеси на растенијата, каде што се чини дека Zn^{2+} е хемиската форма која преовладува при апсорпцијата од страна на растенијата како функционален, структурен и регулаторен кофактор на голем број на ензими. Присуството на цинкот е неизбежно во активноста на различни дехидрогенази, алдолази, изомерази и полимерази.

Јонскиот радиус на двовалентниот цинк е 0,083 nm, а на хидрираните јони 0.43 nm. Во неговите соединенија Zn формира ковалентни врски, и има значаен афинитет кон формирање на комплекси со органските соединенија наречени органометални соединенија.

Содржината на цинкот во почвата во голема мера зависи од составот на примарниот материјал. Просечната концентрација на цинкот во почвата е околу 50 mg/kg. Определувањето на вкупната и биодостапната концентрација на цинкот е потребно при додавање на вештачки ѓубрива, за да не дојде до прекумерен внес на овој елемент во почвата.. Биолошки достапниот цинк е

цинк растворлив во вода и растворлив од страна на биолошки процеси. Вкупниот износ на цинк во почвата е дистрибуиран во повеќе форми, како што се:

- двовалентни слободни јони (Zn^{2+}) и орѓано-цинкови комплекси,
 - адсорбиран и цинк подложен на јонска измена во колоидниот дел од почвата (составен од честички на глина, органски соединенија, Fe и Al хидроксида),
 - цинк во минерални и нерастворливи комплекси во цврстата фаза на почвата.
- Фактори кои влијаат на достапноста Zn во почвата се вкупно текстура на почва, pH, климатски услови, влажност и интеракцијата помеѓу Zn и други макро-и микронутриенти (Zn-P, Zn-Fe, Zn-Cu, Zn-N) на почвите.

2.2.10. Арсен во почвата

Арсен е природен елемент кој широко е дистрибуиран во Земјината кора. Тој е класифициран како металоид, бидејќи има својствата на метал и неметал, но сепак, тоа најчесто се испитува заедно со металите. Елементарниот арсен (понекогаш се нарекува метален арсен) е сив цврст материјал. Но најчесто, арсенот во животната средина се наоѓа во комбинација со други елементи како што се кислород, хлор, и сулфур. Арсенот во комбинација со овие елементи се нарекува неоргански арсен. Додека арсен во комбинација со јаглерод и водород е познат како органски арсен.

Повеќето неоргански и органски соединенија на арсенот се бел или безбоен прав, без мирис и бokus. Така, обично не можете да се детектира неговото присуство во водата храната и воздухот.

Неоргански арсен природно се појавува во почвата и во многу видови на карпи, особено во минерали и руди, кои содржат бакар или олово. Кога овие руди се загреваат во топилници, поголемо количество од арсенот се ослободува во животната околина како фин прав.

Во минатото, неоргански соединенија на арсен широко се користеа како пестициди, првенствено во овоштарниците. Неоргански соединенија на арсен повеќе не се користат во земјоделството. Но, органски соединенија на арсен,

како cacodylic киселина, динатриум метил арсенат (DSMA), и мононатриев метилареснат (MSMA), се уште се користат како пестициди. Некои органски соединенија на арсен се користат како адитиви во добиточна храна. Мали количини на елементарен арсен се додадат на другите метали, за да формираат метални легури со подобрени својства. Најголемата употреба на арсеник за оваа намена е во оловно-киселински автомобилски акумулатори. Друга важна употреба на соединенија на арсен е во полупроводници и светлосни диоди.

Арсен природно се појавува во почвата и минерали и според тоа, може да влезе во воздухот, водата и земјиштето со помош на ветерот и други природни фактори. Вулкански ерупции се уште еден извор на арсен. Арсенот е поврзан со руди кои содржат метали, како бакар и олово. Тој може да влезе во животната средина во текот на рударските активности и топењето на овие руди. Мали количини на арсеник, исто така, можат да бидат ослободени во атмосферата од термоелектраните бидејќи јагленот и отпадните производи често содржат некои од формите на арсен.

Арсенот не може да биде уништена во животната средина. Тој само може да ја промени својата форма, или да стане независен или одвоен од честички. Тој може да ја менува својата форма под дејство на кислородот или други молекули присутни во воздухот, водата, или почвата, или под дејство на бактерии кои живеат во почвата. Арсен која има афинитет да се адсорбира на површината на многу мали честички може да остане во воздух подолго време и како таков да патува на долги растојанија. Многу соединенија на арсенот се лесно растворливи во вода, така да, арсенот лесно може да се мобилизира до езерата, реките, или подземната вода.

2.2.11. Хром во почвата

Потеклото на хром (Cr) во почвата најчесто се јавува како резултат на деградација на примарниот материјал. Концентрациите на Cr во матичната карпа варира во зависност од типот на карпата, повисоки содржини на хром се најдени во базични (170-200ppm) и ултрабазични (1600-3400 ppm) карпи а

пониски концентрации во седиментни карпи (5-120 мин. Најчест минерал е хромит (FeCr_2O_4) кој е отпорен на деградација предизвикана од атмосферски влијанија и затоа е главен извор на хром во резидуалниот материјал. Исто така, можат да се случат и замени на Fe^{+3} или Al^{+3} со Cr^{+3} во минералните структури како резултат на сличните јонски радиуси и хемиски својства (Kabata-Pendias, 2001).

Просечната концентрација на Cr во Земјината кора е 100-126 mg/kg со средна просечна почвена концентрација од 54-70 mg/kg. Затоа, не е забележано збогатување на почвата во однос на Cr во Земјината кора. Антропогени извори на хром во животната средина произлегуваат од употребата на хром во металургијата и хемиската индустрија.

Хром (Cr) во животната средина главно постои во две оксидациони состојби, Cr(III) и Cr(VI), кои се разликуваат во хемиските својства што резултира со разлики во специјацијата и токсичноста. Додека шествалентен хром е многу токсичен за многу организми, тривалентниот хром е потребен на живите организми како микронутриент, чија што функција е да го контролира метаболизмот на гликозата и липидите (Anderson C.R. 1989). Во зависност од pH вредноста и Eh на повеќето почви хром може да се сретне во тривалентна форма како Cr (III) катјони како CrO_2^- анјон, а во шествалентна форма како $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ и CrO_4^{-2} . Растворливоста на Cr (III) се намалува со зголемување на pH вредноста и целосно исталожува над pH =5,5. Во почви богати со фосфор при високи pH вредности значителен дел од Cr формира хидроксиди и фосфати, како и органски комплекси. Шествалентните форми на хром се многу помалку застапени во почвите и додавањето на Cr (VI) во почвата обично резултира со потполна редукција до Cr(III) под дејство на органската материја во почвата (Kabata-Pendias, 2001).

2.3. СЕКВЕНЦИАЛНА ЕКСТРАКЦИЈА

Денес во светот широко е прифатена тезата дека дистрибуцијата, мобилноста и биорасположивоста на тешки метали и радионуклиди во животната средина не зависи само од нивната вкупна концентрација, но

исто така и од различните форми на врзување на тешките метали во цврста фаза од почвата. Некои варијации на хемиски или физички услови во животната средина може да го забрза до одреден степен ослободувањето на токсичните метали во неа, предизвикувајќи со тоа контаминација. Активната форма на тешките метали во голема мера зависи од карактеристиките на почвените честички, од нивната големина од видот на силата на врзување и од својствата на растворот кој е во контакт со цврстиот примерок.

Металните јони во почвата и седименти се поделен меѓу различните присутни фази, т.е. органска материја, оксиди и хидроксиди на железото, алуминиумот и манганот, силикатни минерали, карбонати и сулфиди.

Металните јони се задржани во овие цврсти фази од страна на различни механизми (јонска размена, надворешна и внатрешна-сферна површинска комплексација (адсорпција и абсорпција) и таложење.

Разни надворешни влијанија, како што се, рН вредност, температура, редокс потенцијал, распаѓање на органска материја, процеси на јонска измена и микробиолошки активности во голема мера можат да го променат однесувањето на металните загадувачи во почвата.

За определувањето на оделните хемиски форми на елементите во траги во хемиската лабораторија често се изведуваат со различни методи на единични или секвенцијални екстракции. Овие процедури вклучуваат подложување на примерокот (почвата) на последователни напади со реагенси кои поседуваат различни хемиски својства (Киселост, редокс потенцијал или сложени својства), при што се добиваат екстракти кои содржат само определена фракција од вкупниот вкупната концентрација на елементот во примерокот, кој е извлечен под дејство на применетиот реагенс.

Како реагенси за добивање на различни екстракциони медиуми, се користаат, електролити (CaCl_2 или MgCl_2), слаби киселини (оцетна или оксална киселина), хелатни агенси (EDTA или DTPA), редукциони агенси (NH_2OH), силни киселини (HCl , HNO_3 , HClO_4 , HF) или основни реагенси (NaOH , Na_2CO_3) имаат широко употреба

. Хемиската специјација може да се дефинира како процес за утврдување и идентификување на специфичните хемиски видови или обврзувачки форми; таа овозможува да се утврди достапноста и мобилноста на металите, со цел да се разбере нивното хемиско однесување и транспорт, и да се воспостават насоки за потенцијални токсични опасности во животната средина.

Повеќето шеми се потпираат на користење на еден или повеќе сепарациони чекори, по што следи детекција на специфичната хемиска форма. Еден од најпопуларните методи за оперативно дефинирана специјација е секвенцијалната екстракција.

Една од најпознатите секвенцијални екстракциони шеми е дадена од страна на Tessier et al., која се состои од четири чекори во кои тешките метали се распределуваат меѓу различните фракции (табела 3).

Табела 3. Шема на секвенционална екстракција според Tessier

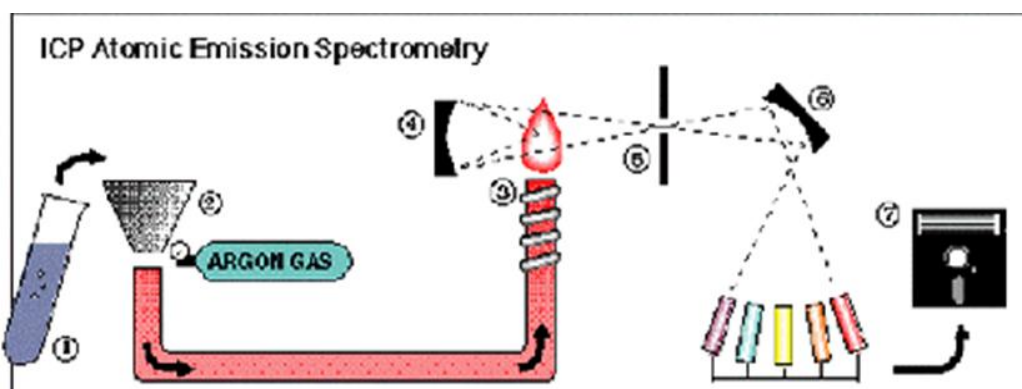
Table 3. Original Tessier sequential extraction schemes.

фази	Оперативно дефинирана фаза	реагенс	Дефинирани услови на работа
1	Јоно-изменувачка фракција и фракција растворлива во слаби киселини	25 ml of NH_4OAc 1 mol/l (pH ~ 5) и CH_3COOH	5 h, 25°C
2	Фракција растворлива со редукција	20 ml $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.04 mol/l во HOAc 25% w/w	24 h, 8°C
3	Фракција растворлива со оксидација	3 ml H_2O_2 30% w/v 5 ml NH_4OAc 3.2 mol/l	13 h, 85°C 30 min, 25°C
4	Резидуална фракција	HF (конс.) HClO_4 (конс.)	дигестија

2.4. ТЕОРИЈА И ПРИНЦИПИ НА АТОМСКА-ЕМИСИОНА СПЕКТРОСКОПИЈА СО ИНДУКТИВНО СПРЕГНАТА ПЛАЗМА (ICP-AES)

Еден од главните методи за анализа на примероци кој се користи често при Геохемиски испитувања е индуктивно спрегната плазма-атомска емисиона спектрометрија (ICP-AES). Овој метод овозможува брза и прецизна обработка на податоци, со можност за мониторинг до 50 елементи истовремено и детектирање на елементи во траги. ICP-AES техника нашироко се смета како најголема мултилатерална аналитичка техника во хемиските лаборатории.

Растворот со анализот се внесува во плазмата во вид на аеросол распрскан во аргон. Во плазмата (јонизиран аргон) се произведува температура блиска до 7.000°C , која термички ги возбуждува надворешните електронски обвивки на елементите во примерокот. При враќањето во основната стабилна состојба, емитираната светлина од присутните елементи се разложува на составните бранови должини од страна на повеќе-канален оптички спектометар. Фотозасилувачкиот цилиндар го мери интензитетот на светлината за секоја посебна бранова должина, а подоцнежната нивна споредба со референтни примероци го овозможува одредувањето на концентрацијата на присутните елементи во растворот.



Слика 5. Шематски приказ на ICP-AES

Figure 5. Schematic representation of the ICP-AES

Илустрација на ICP-AES аналитичка техника е прикажана на шематскиот цртеж (слика 5). (1) систем за воведување на примерок (2)систем за атомизација на примерокот со аргон гас, (3) жешка плазма, (4) радиофреквентен генератор, (5) дифракциона решетка, (6) полихроматор (7) фотомултипликантен детектор (компјутер).

Интересот за ICP-AES не произлегува само од неговата висока чувствителност, но исто така и од високата предност во однос на други методи, кога станува збор за ефикасно измерени мулти-елементни раствори од различни примероци. Екстремно високи температури постигнати од страна на радиофреквентните извори се доволни да произведат емисиони спектри со одлична чувствителност за елементи во траги, чии спектрални линии лежат далеку под 200 nm. Главната предност на оваа техника е тоа што има висок динамички опсег. Тоа значи дека во ист примерок, концентрацијата на главните елементи и елементи во трагови може да се утврди заедно. Овој опсег на концентраци од неколку mg / l, па се до неколку µg/l, лесно може да се мери со примена на соодветни постапки и калибрациона стандардизација, пред секое мерење. Со оглед на тоа дека, геолошките материјали обично имаат многу сложен состав, при нивното анализирање се очекуваат неколку извори на пречки кои можат да предизвикат проблеми. При тоа, може да кажеме дека се појавуваат спектрални и физички пречки. Спектралните пречки се појавуваат, главно поради совпаѓање на спектралните линии од придружни елементи, но овој проблем може да се надмине со избирање на друга аналитичка линија за еден од анализите, ако е можно. Физичките пречки, како што се, недоволна инхалација на примерокот или промени во условите на плазмата предизвикани од матрица ефекти, исто така може да игра улога во ефикасноста на анализите. Овие физички пречки лесно може да се контролираат со користење на внатрешен стандард, или со помош на контролен стандард за да се провери ефикасноста на инструментот (John Wiley and Sons, 1989).

2.4.1. Аналитички перформанси

ICP-AES денес е востановена и зрела аналитичка техника во геологијата. Модерните ICP-AES инструменти се многу прецизни, а симултаните системи можат да продуцираат 20-30 анализи на елементи за приготвен примерок за приближно 1 минута, со можност на анализирање на повеќе од 200 примероци за еден ден. Оваа техника, исто така има поволен однос на цените и е соодветна за проекти кои се поврзани со анализирање на голем број на примероци. Во денешно време постои огромна литература за начините на подготовка на примероците за анализа со ИСП-АЕС инструментот. Техниките на подготовка на примерокот при користење на цврст материјал се категоризирани во неколку категории и тоа:

- (а) екстракција на елементот аналит без комплетно растварање на примерокот,
- (б) растварање на примерокот со користење на флуороводородна или друга минерална киселина,
- (в) топење на примерокот во соодветен сад и растварање на стопената мешавина.

Опсегот на елементи кои можат да бидат одредени во геолошките или други примероци ICP-AES е значителен. Сите десет главни елементи кои обично се анализираат (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, P и Mn) можат да бидат одредени, како и повеќето од најчестите елементи во траги. Елементите на ретките земји вообичаено се анализираат со користење на катјонска сепарација и постапка на предконцентрација. Секако постојат и ограничувања во однос на елементите кои можат да се анализираат со ICP-AES. Халогените елементи, инертните гасови O, N и C не можат да бидат одредени со задоволителна сигурност. Течко е да се измерат и некои елементи во траги кои се јавуваат во многу ниски концентрации (помали од $1\mu\text{g/g}$) во испитуваните примероци, но исто

така возможна е одредба на некои од нив со преимена на методите на сепарација и предконцентрација.

ICP-AES не е соодветен за одредба на тешките алкални метали (Rb и Cs) при содржини во траги, веќе јонизирани при високи температури на плазмата и единствено атомските линии можат да се користат за анализа. U, Th, W и Ta вообичаено се под нивото на детекција за ICP-AES.

Калибрацијата на инструментите може да се направи со природни или синтетички стандарди. Синтетичките стандарди се релативно едноставни за подготовка ако опсегот на елементи што треба да се одредуваат е мал, но ако е потребно да се одреди поголем опсег на главни елементи и елементи во траги, природните стандарди се поповолна опција. Главното ограничување со природните стандарди е нивната достапност до одредени опсези на елементите кои треба да се анализираат како и точноста на вредностите за стандардните примероци. Ефектот на матрицата е релативно мал проблем со ИСП, но пожелно е да се направи приближно воедначување на примероците и стандардите. Ова е полесно да се постигне со природни стандарди отколку со синтетички стандарди.

Интерференцијата на спектралните линии е многу посериозен проблем. ICP е ефикасен метод за генерирање на голем број на спектрални линии за поголем број од елементите во периодниот систем. Во раствор кој содржи растворен примерок од карпа, комплексната мешавина на елементите највероватно ќе создаде комплексен емисионен спектар, со емисија на линии од елементи кои се преклопуваат со главните елементи на друг елемент. Внимателната селекција на аналитичките линии и зголемувањето на резолуцијата на ICP спектрометарот може да помогне во значително елиминирање или намалување на интерференцијата на спектралните линии. Но како и да е, спектралните интерференции остануваат како значително ограничување на ICP-AES и ги деградираат детекционите нивоа за елементите во траги во природните материјали.

Секвенцијалните ICP-AES инструменти нудат поголема флексибилност за селекција на емисионата линија која ќе биде користена за аналитички цели. Ова може да има придонес во намалувањето на интерферентното

преклопување на спектралните линии, особено онаму каде што вкупниот состав значително се менува од еден примерок во друг. Но како и да е, со мултиелементарните ICP-AES инструменти е полесно да се измери кој било потенцијален интерферирачки елемент во сите примероци и потоа да се применат соодветни корекции.

Поважните карактеристики на ICP-AES модел Liberty 110 се прикажани во табела 4.

Табела 4. Поважни карактеристики на ICP-AES модел Liberty 110

Table 4. Major Features of ICS-AES Liberty 110 model.

СПЕКТРОМЕТАР	
Решетка:	Холографска
Оптичка конструкција:	0,75 Czerny- Turner
Резолуција:	0,018 nm од I-ви ред
Област на бранови должини:	189-940 nm
Радиофреквентен генератор:	
Моќност:	Компјутерски контролирана, 0-1,7 kW
Оперативна фреквенција:	40,68 MHz
Примерочен воведителен систем:	
Перисталтична пумпа:	Компјутерски контролирана, 0-50 RPM
Распрскувачка комора:	Struman-Master
Распрскувач:	Стаклено концентричен

2.4.2. Различните компоненти на ICP-AES

2.4.2.1. Систем за воведување на примерокот

Овој систем се состои од перисталтиката пумпа за земање и внесување на примерокот, инхалатор за аспирирање на примерокот и распрскувачка комора за поделба на примерокот на помали и поголеми капки. Постојат различни инструментални дизајни и изборот на идеалниот е во зависност од видот на примерокот што треба да се анализира и потребната чувствителност.

2.4.2.2. Перисталтична пумпа

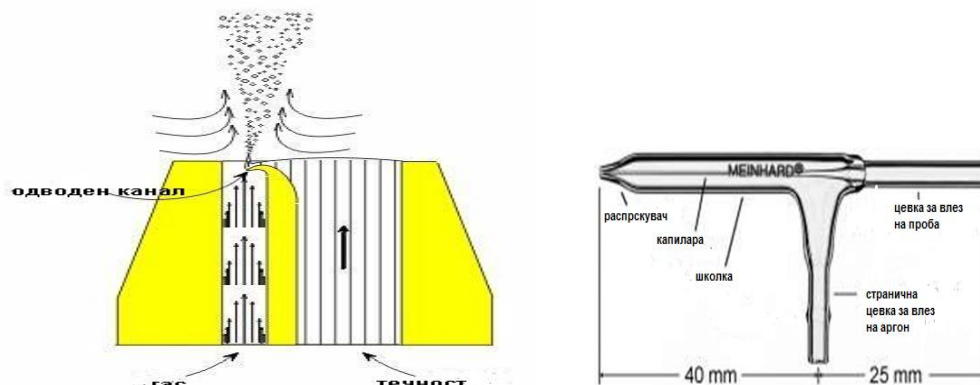
Перисталтичната пумпа се користи за транспорт на примерок од садот за примерок па се до инхалаторот. Пумпата која што се користи мора да има минимум варијации во целиот процес од земањето на проба па се до нејзиното спроведување до небулизерот. Ова може да се постигне со користење на multiroller тип на пумпа со 10 или повеќе ротори во ротирачката глава. Со користење на перисталтичната пумпа е можно да се контролира протокот на примерокот независно од протокот на гасот. Перисталтичната пумпа исто така, обезбедува брзо промивање на целиот систем, кое што нешто, штеди време при анализата без да се загрози стабилноста на инструментот.

2.4.2.3. Инхалатор (nebulizers)

Постои согласност помеѓу аналитичарите дека процесот на воведување на примерокот во ICP-OES е многу критична област. Поголемиот дел од анализите, извршени со ICP-OES се вршат во растворена форма, каде што примерокот се претвори во аеросол. Помалите капки од аеросол се пренесуваат до плазмата од страна на гас инјектор а поголемите капки се отстрануваат во распрскувачката комора. Основната големина на капките од аеросол се движат во границите од неколку микрони во дијаметар [3, 4]. Постојат две главни категории на nebulizers: пневматски и не-пневматски или ултразвучен. Пневматските nebulizers се потпираат на висок проток на гас за да генерираат соодветна аеросол од воведениот примерок. Со промената на протокот на гас може да се контролира големината на капките. Nebulizers кои

припаѓаат на оваа група можат да бидат: концентрични (на пр. Meinhard тип), меѓу проточни и Babington тип.

Концентричните nebulizers се потпираат на ефектот Venturi за производство на аеросол. Намалениот притисок како резултат на ултрабрзото движење на гасот овозможува примерочниот раствор да се вовлече во движечкиот гас и да се аспирира (Слика 2). Ова предизвикува растворот да биде разделен во капки од различни големини. Предноста на овој инхалатор е тоа што има многу висока чувствителност. Ова е причината зошто овој инхалатор најмногу се користи и преставува стандард врз основа на кој другите nebulizers се споредуваат. Недостаток на овој инхалатор е фактот дека може да дојде до блокадата на централната капиларна при анализа на примероци кои содржат високи концентрации на соли. Ова се должи на тоа што централната капиларна е со внатрешен дијаметар од 0,3 милиметри. Овој недостаток е минимизиран при користење на Тип С Meinhard инхалатор (слика 6). Од пневматските видови на инхалатори интересен за дискусија е инхалаторот Babington (Слика 6).



Слика 6. Геометријата на типичен Meinhard инхалатор и типични Babington тип инхалатор

Figure 6. The geometry of a typical Meinhard nebulizer and different tip designs and typical Babington type nebulizer.

Овој инхалатор најчесто се користи за примероци со висока содржина на сол (10% натриум или повеќе), како што се морската вода, дигестии на геолошки материјал или суспензии на цврсти честички. Разликата помеѓу овој вид на

инхалатор и претходните е што овде течноста се распрснува околу гасниот отвор а не низ него, оваа ова е причина зошто овој тип може да толерира големи количини на соли и суспендирани честички.

За проби со поголемо количество на суспендирани цврсти материи овој инхалатор е несомнено најдобриот избор. Главниот недостаток на овој инхалатор е фактот што тој се стреми да има продолжен мемориски ефект, што значи дека за времето на промивање помеѓу примероци ќе треба да се зголеми за да се заштитат од можни ефекти од еден примерок на друг.

Не-пневматските или ултразвучните инхалатори се поретки во практиката, сепак, чувствителноста на овие инхалатори може да биде до 4 пати повисока од пневматскиот тип. Нивен главен недостаток на р е фактот дека често е потребно пред концентрирање на примерокот за да се намали вчитувањето на водата во аеросолот. Ултразвучниот инхалатор исто така страда од слаба долгорочна стабилност, и на нивната ефикасност лесно влијаат мали оперативни промени во параметрите. Цената на овој инхалатор е исто така, многу повисока од онаа на пневматскиот инхалатор.

2.4.2.4. Распрскувачки комори

Главната функција на распрскувачката комора во процесот на воведувањена примерокот во систем е да се отстранат поголемите капки од инхалаторот. Овие капки се кондензираат во распрскувачката комора и се доведуваат до отпадниот сад. Ова се постигнува со остри промени во протокот на гасот или директно при судир на капките врз внатрешна површина. При тоа е потребен мал позитивен притисок за да се насочи аеросолта во инјектирачката цевка, кое што може да се постигне со едноставно потопување на крајот на цевката во отпадниот контејнер. Најшироко користена распрскувачка double pass Scott тип на распрскувач (слика 7).



Слика7. Double pass Scott тип на распрскувач

Figure 7. Double pass Scott type spray chamber

2.4.2.5. Индуктивно спрегната плазма (ICP)

Еден ICP е формиран за време на спојување на слободни електрони од соодветен гас (обично аргон) во енергетско радио фреквентно (RF) магнетно поле, што е произведено од страна на радио фреквентен генератор (1-3 kW моќ на 27-50 MHz). Гасот е содржан во плазма факелот, кој е изградена од материјали кои се отпорни на висока температура и е транспарентен за RF зраци. Најчест материјал за оваа намена е кварц. Магнетното поле е генерирана од 2-3 посребрени бакарни калема, кои се наоѓаат околу горниот дел на факелот. Првичните електрони потребни за да се запали плазмата се обезбедени од страна на искара предизвикана од внатрешно празнење. Во плазмата, електроните се забрзуваат со осцилирање на магнетното поле. Кога рамнотежата е постигната помеѓу стапката на производство на електрони и загуба, која произлегува од рекомбинација и дифузија, плазма е стабилна, а потоа може да се користи за аналитички мерења.

Во произведената плазма има различни зони со различно значење. Овие зони се: зона на предгревање, зона на почетно зрачење, зона на индукција, и потопло нормална аналитичка зона (6000-8000 K). Споменатите зони не се фиксни во позиција и се под влијание од страна на оперативните услови. Параметрите кои играат улога во позиционирањето на различните зони во плазмата се како што следува:

- Применетата моќ и протокот на гас кој игра улога на превозник на пробата,

- Количината и големината на дистрибуираните честички од аеросол,
- Матричната компонента на примерокот.

2.4.2.6. ICP пламеник

На сл. 8 е дадена геометријата на ICP пламеникот. Тој е конструиран од *кварцно стакло* и *вообичаено се состои од три цилиндри*. Надворешниот цилиндар го носи гасот за ладење (или плазма) и како што е прикажано на сликата влезот е под прав агол додека движењето нагоре во правецот на пламенот е по спирална патека. Плазмата се создава како што гасот се движи низ двете (евентуално три) намотки. Намотките се поврзани со генератор и плазмата се создава со омско загревање на гасот кој минува низ намотката. Намотките се поврзани со генератор и плазмата се создава со омско загревање на гасот кој минува низ намотката. Ладењето се постигнува со воден тек низ намотката која е шупликава. Плазмата се генерира во центарот на цилиндарот и надворешниот дел од протекот на гасот го лади стаклениот пламеник (слика 8).



Слика 8. Шематски приказ на ICPпламеник

Figure 8. Schematic representation of ICP torch.

Растворите што се анализираат се внесуваат во ICP низ централниот инјекционен цилиндар. Другиот проток на гас е оксигенираниот гасен тек чија функција е подигање на плазмата. Ова понекогаш е пожелно за да се избегнат оштетувањата на врвот од инјектираниот цилиндар на гас, во случаи кога се внесени корозивни материјали во плазмата.

Методот на внесување на примерокот и геометријата на пламеникот се од пресудна важност за успешна работа на ICP како аналитички извор. Примерокот се вшмукува низ централниот инјекторски цилиндар и прави ефект на дупка во плазмата. Плазмата формира облик на крофна или тороидна форма (торус) околу внесениот раствор и загревањето на примерокот се врши од надвор кон внатре. ICP има два главни атрибута како аналитички метод. Работи на високи температури доволни за елиминација на повеќето хемиски интерференции и создава широк опсег на спектрални емисиони линии за поголем број на елементи. Емисиониот сигнал линеарно се зголемува како што се зголемува концентрацијата за четири или пет пати создавајќи линеарни калибрациони криви. Со ICP примерокот се загрева до температура која надминува 7000°C така што растварањето, испарувањето, дисоцијацијата, јонизацијата и екситацијата се скоро моментални.

Нормалното поле на набљудување при ICP емисиона спектрометрија е горниот дел на пламенот околу 14-15 mm на индуктивната намотка. Температурата во овој дел на плазмата е пониска, но сепак е некаде околу 6000°C . Базниот сигнал на аргонската плазма е многу низок. Протокот на гасот за ладење вообичаено изнесува околу 10-15 l/min со 0,6-1,41 l/min за инјектирачкиот гас. Аргонот најчесто е во употреба кај комерцијалните ICP-AES системи. Тој ги има предностите како што се оптичка транспарентност, разумни цени, хемиска инертност и ниска топлотна спроводливост.

Кога енергијата (обезбедена од ICP) е пренесена до атом кој се наоѓа во основна состојба електроните се екситираат во повисоки енергетски нивоа. Како што атомот се придвижува кон пониска енергетска состојба електронот може да се врати во пониско енергетско ниво и енергијата ослободена при тоа ќе биде изразена во вид на фотон. За секој специфичен преод, се создава светлина со карактеристична бранова должина (емисиона спектрална линија).

Ако доставената енергија е доволно висока преодот на електронот може да биде и за повеќе од едно енергетско ниво, а при враќањето во стабилна состојба да мине низ неколку нивоа. Брановите должини обично се изразуваат во нанометри (10^{-9} метри). Секој елемент си има своја група на карактеристични емисиони линии, а примероците кои се машавина на повеќе елементи ќе емитираат опсег на спектрални линии предизвикани од присуството на секој присутен елемент. Користните спектрални емисиони линии имаат бранови должини кои се движат во опсегот од 175 до 450 nm. Постојат повеќе компилации на спектрални линии кои што можат да се користат како референци.

2.4.2.7. Спектрометар

Функцијата на спектрометарот е да избере одредена линија во емисиониспектар и да ја изолира од останатите линии. Со мерењето на интензитетите на одбраните спектрални линии спектрометарот обезбедува квантитативна мерка за концентрацијата на секој аналит. Спектрометарот ја раздвојува светлината емитирана во горниот дел од пламенот. Вообичаено се забележува 4 милиметарски прозорец на емитирана светлина на секои 14-18 милиметри над намотката. Преносната оптика ја упатува светлината емитирана од ICP на дифракционата решетка на спектрометарот и обезбедува секој рефлектиран зрак да биде со фокус соодветен со излезниот отвор. Прецизното дотерување и максималната механичка стабилност се основни за постигнување на добри аналитички лимити или нивоа на детекција и репродуктивност.

Постојат две категории на мултиелементни спектрометри кои можат да одговорат на потребите на различни примени: симултани (полихроматор) и секвенционални (монохроматор) спектрометри. Полихроматорот нуди 20-30 фиксирани детекторски канали кои ги мерат различните бранови должини симултано или во исто време. Монохроматорот детектира само една бранова должина, но е многу погоден за скенирање на делови од спектарот. И двата вида на спектрометри користат дифракционен дел за дисперзија на влезната радијација во оделни бранови должини.

2.4.2.8. Компјутер

Третиот дел на секој ICP-AES е компјутер поврзан со електронски интерфејс со опремата. Најголем дел од системите се контролирани од компјутер, кои поради подобрувањата и падот на цените во последно време даваат придонес во подобрувањето на ICP анализите. Денес финансиските издатоци за компјутерот приклучен на ICP системот се најмалиот издток во планирањето на буџетот за инсталирање на системот. Интерфејсот помеѓу компјутерот и спектрометарот е со една единствена функција да го претвори напонот произведен од фотозасилувачите во дигитален сигнал кој може да биде обработен од компјутерот. Интерфејсот содржи конвертер аналоген на дигиталниот сигнал и дел за снабдување со енергија. Електрониката е многу сложена и најчесто е продукт на производителот на спектрометарот. Неговата поправка или замена може да биде најскап дел во одржувањето на ICP системот. Исто така важно е да се напомене и тоа дека засилувачите и ADCs имаат доволен динамички опсег за да го покријат опсегот на концентрации мерени од модерните ICP системи најмалку на пет нивоа на концентрации.

2.4.3. Постапка при мерење со ICP-AES

Постапката при мерење со ICP-AES се состои во неколку чекори:

Прв чекор: Одбирање на соодветна спектрална линија

При одбирањето на спектралната линија треба да бидат задоволени неколку барања, и тоа:

чувствителнос ;

прецизност;

отстранувањето на спектралните пречки и корекција на позадината;

Втор чекор: Ефект на матрица

Трет чекор: Валидизација на методот.

2.4.3.1. Избор на спектрална линија

Првиот чекор при изборот на спектрална линија е едноставно да се избере соодветна линија која ги исполнува барањата за чувствителност при мерењето. Често е потребно да се изберат повеќе од една линија за отстранување на спектралните пречки.

2.4.3.2. Чувствителност

За задоволување на барањата за чувствителност треба да се осигуваме дека линијата која што сме ја избрале не е премногу чувствителни (односно – не е надвор од линеарниот работен опсег).

2.4.3.3. Прецизност

Прецизноста на ICP мерењето е во функција на многу фактори кои се надвор од наша контрола. Сепак, прецизноста може да се подобри на следниот начин:

- да се обидеме да се задржи концентрацијата на анализаторот колку што е можно во рамките на линеарниот работен опсег. Кога концентрацијата паѓа <100 пати од детекциониот лимит, прецизноста почнува да паѓа.
- со избегнување на спектрални линии кои бараат спектрална корекција;
- со избегнување на линии кои се во спектрален комплекс региони, при што се бара софистицирани алгоритми за корекција на позадината;
- со зголемување на времето на интеракција за околу 5 секунди за подобрување на прецизноста.
- со отстранување на ефектот на соленост при анализата на раствори кои содржат висока содржина на сол,

ако примероците и стандардите имаат иста позадина, тогаш треба да се прескокне постапката за корекција на позадината.

ако матриците на примероците и стандардите се исти, тогаш се елиминира перисталтичната пумпа и се оди на "слободен проток".

2.4.4. Интерференци во ICP-AES

2.4.4.1. Ефект на матрица

Ефектот на матрица е веројатно најсуптилната опасност за аналитичар кој работи со ICP-OES. Мали разлики во матрицата може да предизвикаат значителни систематски грешки кои имаат одредена пристрасност

Промени во концентрацијата на киселината или содржината на растворените цврсти материји и примерочниот раствор може да доведе до промени во инхалационата стапка. Оваа промена се должи на промени во густината, вискозноста и површинскиот напон на растворот. Овие ефекти може да предизвикаат промена во големината на капката, кои што нешто може да има влијание врз чувствителноста на мерењето. Значителни количества на сулфурна или фосфорна киселина може да го потисне аналитичкиот сигнал. Некои елементи воведени во плазмата може да има ефект врз аналитичките линии со висок побудувачки потенцијал. Овие елементи се главно дел од алкалните елементи

Хемиски пречки се појавуваат кога се формираат соединенија кои што ја спречуваат квантитативната атомизација на елементот. Во ICP-AES, сепак, тоа не игра голема улога, поради екстремните услови во плазма

Ова мешање предизвикува намалување на чувствителноста, и зависи од:

- температурата на плазмата,
- јонизацискиот потенцијал на елементот, и
- концентрацијата на елементот.

2.4.4.2. Спектрални преклопувања

Спектралните преклопувања се еден од најголемите проблеми на ICP-AES. Тие се директен резултат на високите температури кои се потребни за минимизирање на испарувањето и предизвикување на емисија. Како резултат на различните видови на супстанции кои се инјектираат во плазмата, се очекува висок степен на преклопувања. Во случај на главните елементи преклопувањата се незначајни, но во случај на елементи во траги или слабо емитувачки елементи, брановата должина ќе зависи од другите спектрални карактеристики во близина на таа бранова должина. Во просек еден елемент емитира околу 294 линии, а целокупно има повеќе од 100 000 бранови должини. Изобилството на овие линии може да предизвика два вида на спектрално преклопување: директно спектрално преклопување и крилно спектрално преклопување.

Директно преклопување се случува кога два елементи емитираат светлина на иста бранова должина. Зголемувањето на резолуцијата не ќе може да го реши проблемот.

Крилното преклопување се случува при Доплер проширување, предизвикано од високите температури на плазма. Ова преклопување може да се коригира преку употреба на висока резолуција на спектрометарот. Во други случаи, ќе биде потребно да се избере друга аналитичка линија за анализираниот елемент. Еден пример за овој тип на мешање е влијанието на Ca (393,37 nm и 396,85 nm) на аналитичката линија на Al (394,4 nm или 396,2 nm). Ca сериозно ќе влијае на анализа на Al во споменатиот пример.

3. ЦЕЛ И ДЕЛОКРИГ НА РАБОТА

Правилната проценка и санација на пропратните ефекти од разни антропогени упади во животната средина бара темелно разбирање на факторите кои влијаат на акумулација на металите во почва и условите и механизмите кои допридонесуваат за нивна ремобилизација во почвениот раствор. За да се разберат овие механизми потребно е да се проучи однесувањето на метали во животната средина кое што зависи во поголем дел од нивните специфични физички и хемиски фракционирања.

Вкупната концентрација на металите во трагови се чини дека е недоволна за проценка на изложеност на ризици и утврдување на токсичните ефекти, бидејќи само одреден дел од металите може да има негативни ефекти врз животната средина. Од друга страна, хемиското и физичкото фракционирање обезбедува повеќе важни информации за нивното однесување и судбината на металите во однос на мобилност, биорасположивост, токсичност, и хемиска реактивност (Winistorfer, D. 1995).

За проучување на дистрибуцијата и фракционирањето на бакарот, и другите пропратни метали во трагови, во земјоделски почви на кои се одгледува винова лоза ќе биде користена процедура која вклучува серија на секвенцијални екстракции со различни реагенси, со помош на која ќе се изврши одвојување на металните форми на растворливи со јонска измена и растворливи во слаби киселини, врзани како резултат на оксидо-редукциони процеси, врзани со органски комплекси, и резидуален дел или врзани за силикати (Tessier et al, 1979; Calvet et al, 1990). Основна цел на нашата работа ќе биде:

- Да се определат оделните фракции на Cu , а покрај него и на металите кои се од посебен интерес кога станува збор за земјоделски почви (Cd, Cr, As, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn), за да се добиат што попрегледни податоци за нивните активни форми, и
- Да се воспостават односи помеѓу оделните фракции на металите и избраните физичко-хемиски карактеристики на почвените примероци.

За определување на оделните фракции на тешките метали во почвата , ќе биде користена методата на секвенционална екстракција (Tessier *et al.*, 1979)

4. МЕТОДИ НА ИСТРАЖУВАЊЕ

4.1. Климатски карактеристики и географска положба на Валандовската котлина

Лозарството е една од најважните земјоделски гранки во Р. Македонија. Во пазарот се вклучени околу 25.000 фарми од областа на лозарството, од кои 70% се индивидуални стопанства и 30% се земјоделски фирми. Просечната површина на парцелите е помеѓу 1.1 ха и 1.3 ха фрагментирана во неколку парцели со површина од 0.3-0.4 ха

Во Република Македонија постои еден лозарски реон кој се совпаѓа со целата територија на Република Македонија. Името на географската област на реонот е Македонија.

Основното производство е лоцирано по течението на реката Вардар со следниве виногорја: Скопско, Велешко, Тиквешко и Гевгелиско-Валандовско виногорје кое опфаќа околу 83% од вкупното производство на грозје и вино. Останати виногорја во кои се врши производство на грозје и вино со околу 17% се следниве: Струмичко-Радовишко, Овчеполско, Кочанско-Виничко, Кумановско, Кратовско, Прилепско, Битолско и Охридско виногорје.

Во реонот Македонија има 16 под-региони (виногорја) кои се карактеризираат со различни производствени услови и различен интензитет на производство. Имено, тиквешкото виногорје е област на која отпаѓа најголемиот дел од производството на грозје и вино во РМ (околу 30%). По него, следат гевгелиско-валандовското виногорје, струмичко-радовишкото виногорје, скопското виногорје, велешкото виногорје.

Околу 60% од лозовите насади се постари од 15 години, а 38% од вкупната површина под лозови насади е на крајот на својот продуктивен живот.

Валандовската котлина е котлина во Р.Македонија со површина од 331 km². Расположена е во долното Повардарие и има значајна улога во вкупното

производство на винова лоза. На север котлината ја затвараат планинските масиви на Кожуф и Граешка Планина, чии последни изданки ја формираат Демиркаписката Клисуре. Источната страна ја вграмуваат последните огранки на Беласица и Плавуш, преку чии проодни превои е поврзана со Струмичкото Поле. Од Дојранската област кон југоисток ја делат благи возвишенија каде се наоѓаат Казандол и Фурка. Реката Вардар ја формира западната географска граница на котлината, зад која се издига разбранетиот масив на Кожуф. Од исток кон запад рамницата ја сече реката Бојмица (Анска Река), која извира од западните планински огранки на Беласица и се влева во Вардар северозападно од најистурената јужна огранка на Погана - ридот Исар.

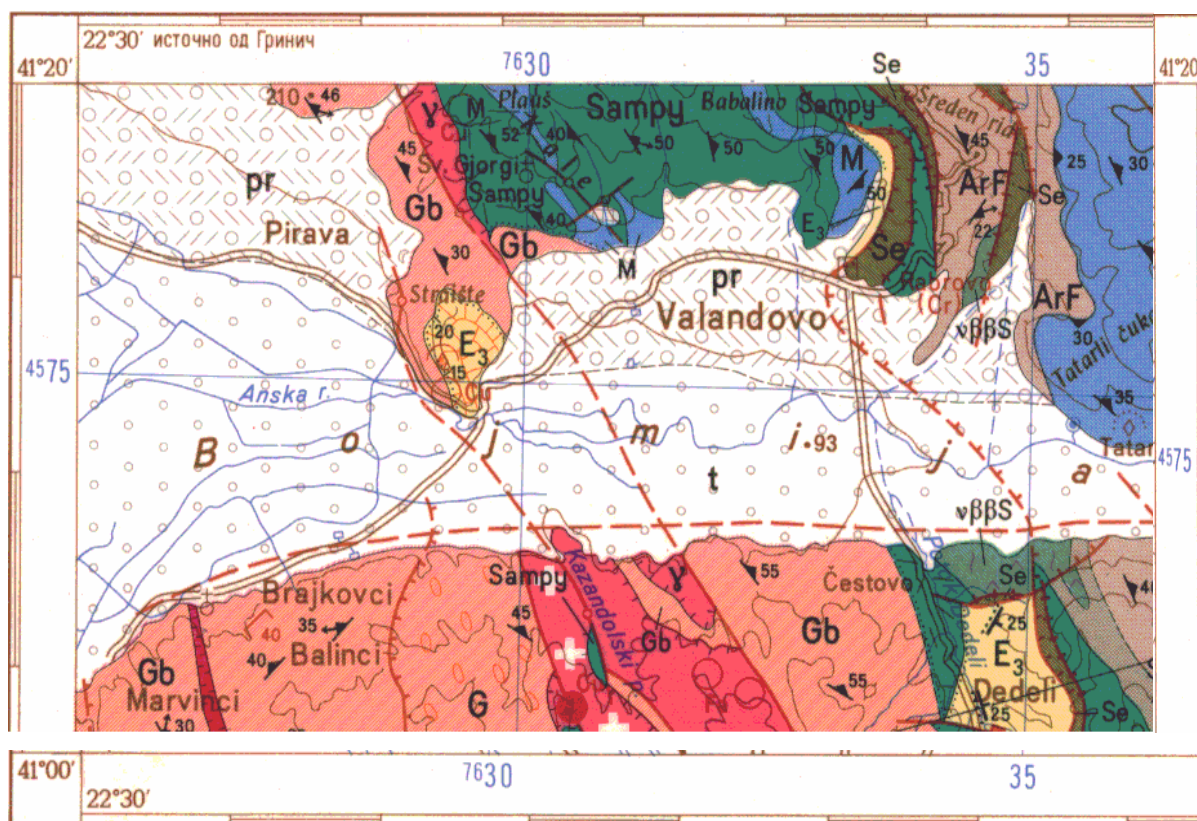
Во реонот преовладува изменета средоземна клима како последица на отвореноста кон југот. Планината Беласица се јавува како климатска граница помеѓу јужната медитеранска и умерено континенталната клима од север (Lazarevski A. 1993).

4.2. Геолошко-структурна градба на теренот

Валандовската котлина припаѓа на Вардарската зона сместена помеѓу родопската маса на исток и Пелагонискиот масив на запад. Во оваа област се издвоени следните геолошки единици: прекамбриум, стар палеозоик, изменети габро дибази, серпентинит, беласички гранит, кварцлатит и квартар (слика 9). Посебно палеорелјефот на Валандовската котлина, северниот и источниот дел, изграден е од палеозојски шкрилци и мермеризирани варовници, а во јужниот учествуваат и прекамбриски гнајсеви, палеозојски серпентинити и терциерни гранити. Валандовската котлина е исполнета со плиоценско-езерски седименти, покриени со квартерни наслаги, од кои најзастапени се пролувијалните седименти кои се распространети по течението на притоците на реката Вардар (Конска, Серменинска и Кованска река), и најголем дел од испитуваните почвени примероци лежат на овие седименти. Тоа е несортиран материјал кој е носен од околните падини после силните дождови и се ствара и ден денес. Материјалот е полуобработен и изграден од парчиња и блокови на матични карпи помешани со глиновито песоклива глина. Единствено од

опробуваните места, во околината на село Раброво се среќава серпентинитски материјал, кој има дунитско потекло со мал процент на пироксен.

Валандовската Котлина располага со знатно богати рудни резерви. Кај Казандол од дамнешни времиња е експлоатиран бакар. Рудниците на бакар кај Дебели се експлоатирани уште во раната антика. Кај Костурино лежат наслаги од железна руда. Рудниците кај Раброво се богати со бакарна и хромна руда. Таму лежат наслаги на бакарна и оловно-сребрена руда, лежишта на злато, арсен, антимон и талиум, како и железно-никелна руда (Rakichevich T, Stojanov P, Arsovski M. 1965).



Легенда на картираните единици

	алувиум		Кварц латит		серпентинит		Ситнозрнест биотитски гнајс
	пролувиум		Светло жолти варовници		Метармофисани габро-дијабази и зелени шкрилци		Беласички гранит
	делувиум		спилити		Метаморфисани габро- дијабази		Среднозрнест и порфироидни гранити
	Пролувиум и делувиум		дијабази		Амфиболско-филоксенски шкрилци		мермери
	Терасен материал		габрови		Серецитско-хлоритски шкрилци		
	Езерски блатни седименти		Шкрилави гранит		Филити, аргилошти и песочници		
	Флувиоглациален материал		Ситнозрнест гранит				

Слика 9. Геолошко-структурна градба на Валандовската котлина.

Figure 9. Geological features of Valandovo valley

4.3. Земање на примероци

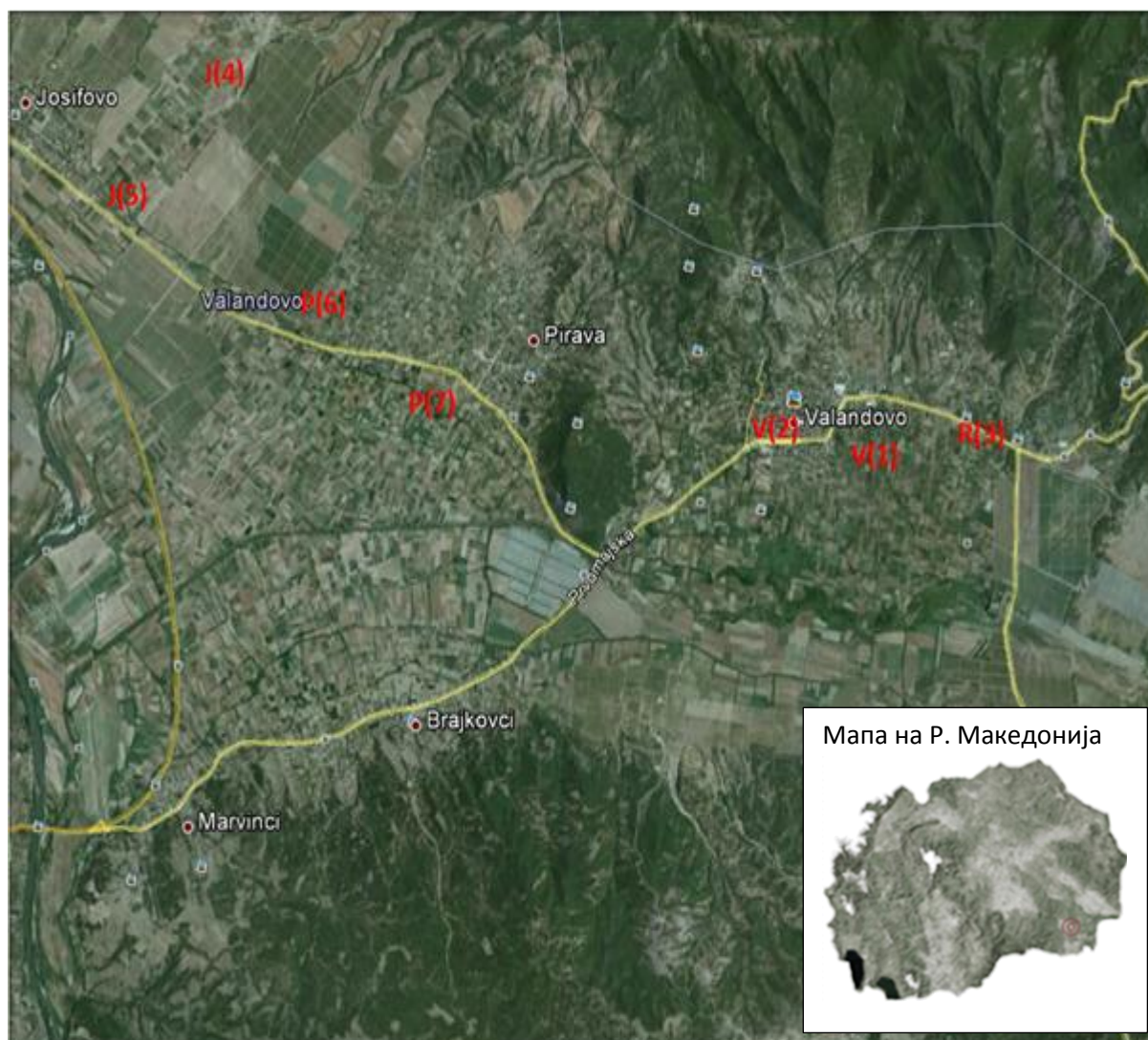
По еден репрезентативен примерок, беше земен од мали приватни лозарски парцели од различни локации (слика 10), со површина од околу 1 хе, распространети низ Валандовската котлина. Вкупно беа собрани седум примероци од длабочина (0-30), од кои две од лозарски парцели во близина на селото Јосифово, кое се наоѓа на десетина километри северозападно од Валандово, една од лозарска парцела близу селото Пирава, одалечено околу 5 километри западно од Валандово, две од лозарски парцели лоцирана во околината на Валандово и една од лозарска парцела лоцирана во атарот на село Раброво, неколку километри источно од Валандово.. Овие лозјабеа избрани врз основа на емпириското искуство стекнато како резултат на истражувањето со тамошните лозарски сопственици во врска со главните карактеристики на нивните парцели, како на пример, историјата на лозарството, почвените својства, како и употребата на ѓубрива и пестициди.

Собирањето на примероците е извршено според препораките за собирање предложени од страна на ISO 10381:

Локациите од кое се земени пробите се одалечени најмалку 300 метри од главните патишта и населени места, најмалку 100 метри од помали споредни патишта и поединечни куќи.

На секоја локација од каде што се зема репрезентативен примерок всушност беа земени 6 субпримероци на површина од 50x50 метри, кои се мешаат во еден репрезентативен примерок, при што примерокот беше собиран со помош на полиетиленски ракавици без талк со цел избегнување на контаминација и потоа примероците беа складирани и транспортирани во добро затворени хартиени кеси.

Координатите на одредените локации не се прикажуваат во договор со сопствениците.



Слика 10. Локација на местата од каде што се земени пробите.

Figure 10. Location of the sampling.

4.4. Лабараториска работа

4.4.1. Припрема на проби за анализа

Мострите од почва кои што беа донесени во лабораторија имаа различни физички и хемиски карактеристики, во себе содржеа различно количество на вода и беа со различен степен на уситнетост. Поради тоа, мострите од почва прво мора да се донесат во состојба спремна за анализа.

За таа цел беше користен ISO 11464:1994(E) стандарден референтен метод за пред-третман на почвените, во кој се вклучени пет видови на претходна подготовка на мострата: сушење, дробење, просејување, мелење и делење.

Овој европски стандард ги специфицира пред-третман постапките потребни за анализа на физичко- хемиски параметри како на неоргански така и на органски материји. Претходна подготовка на примероци има за цел подготовка на (мали) тест примероци кои ќе бидат репрезентативни за оригиналниот примерок.

4.4.1.1.Принцип на работа

По отстранувањето на живите материји (како што е мов, корени итн) и објекти > 2 cm, собраните примероци (по можност не помалку од 500 г свеж материјал) се транспортира до лабораторијата, што е можно побргу и беа сушени во сушара на температура од 38°C. Примерокот потоа беше измелен и истолчен до големината <2 mm. Како таков може да се чува подолго време до анализа.

Сите материјали, минерални и органски, со дијаметар поголем од 2 mm, беа отстранети од примероците по пат на суво просејување. Делот помал од 2 mm се користи за анализа на почвата.

4.4.1.2.Постапка на работа

Во неколку фази на постапката беше потребно да се донесуваат одлуки, кои се однесуваат особено на тоа дали различните фракции да бидат комбинирани или да се третираат одделно: ова зависи од природата на почвата и на целите

на аналитичката програма. Примерокот беше рехомогенизиран после секоја постапка на сепарирање, сеење, мелење или толчење.

1 чекор: Сушење

Пробата се става во сад за сушење во слој не подебел од 15 mm. Доколку е потребно, примерокот се раздробува, додека се уште е влажен, за да се забрза процесот на сушење. Потоа се става во сушара која има вградено систем за вентилација, да се суши 24 часа, на температура од 40° C, додека загубата во маса на примерокот не е поголема од 5% (m / m).

2 чекор: Дробење и отстранување на груби материјали

Од исушената проба рачно се отстрануваат камења и поголеми фрагменти и потоа се врши просејување низ сито (<2 mm). Фракција која што не поминува низ ситото се мери за утврдување на содржината на крупен фрагмент, а фракцијата која што поминува низ ситото се хомогенизира.

3 чекор: Просејување, дробење и мелење

По отстранувањето на крупните фрагменти, пробата се просејува низ сито со големина на отворите од 2mm, рачно или со помош на механичка тресалка (слика 5), потоа материјалот поголем од 2mm се одвојува од материјалот помал од 2mm.

4.4.1.3.Подмостри

Почвениот примерок се меша темелно, користејќи соодветен механички миксер потоа примерокот се раширува во тенок слој, на послужавник изработен од материјал кој нема да влијае на составот на пробата, се поделува на четири еднакви делови (квадрати), два дијагонални дела се собираат и се хомогенизираат, а останатите два се отфрлаат. Постапката се повторува се додека не се добие саканиот износ на почвениот примерок.

4.4.2. Определување на СЕС (јоно-изменувачки капацитет)

Јоно–изменувачкиот капацитет (СЕС) на почвата е мерка за количината на слободни места на површината на почвените честички кои можат да ги задржат позитивно наелектризираните јони (катјони) како резултат на електростатски привлечни сили.

Адсорбираните катјони на површината на почвените честички се лесно заменливи со други катјони од почвениот раствор и на тој начин се лесно достапни за растенијата. Така, СЕС е важен за одржување на адекватна количина на растително достапни калциум (Ca^{2+}), магнезиум (Mg^{2+}) и калиум (K^{+}) во почвите. Под кисели услови ($\text{pH} < 5,5$), алуминиумот (Al^{3+}) може исто така, да се претстави како лесно разменлив катјон. СЕС на почвата вообичаено е изразен како полнеж на единица маса на почвата. Два различни, но нумерички еквивалентни единици обично се користат: $\text{meq}/100 \text{ g}$ (милиеквиваленти на 100 g сува почва) или $\text{cmol}_c / \text{kg}$ (центимола на полнеж на килограм сува почва). Кога се комбинираат со други мерки на плодноста на почвата, СЕС е добар показател за квалитет на почвата и на продуктивноста.

4.4.2.1. Принцип на работа

Примерокот се промива низ филтер со амониум ацетат и базите се мерат во исцедокот. Потоа примерокот кој што останал на филтерот последователно се промива со натриум ацетат, при што амониум јоните преминуваат во исцедокот каде што преставуваат мерка за СЕС.

4.4.2.2. Апаратура

- вага

- Апаратура за филтрација со Бихнерова инка

- Erlenmeyer колби.

- Апарат за определување на амониум јони (колориметриско определување)

4.4.2.3. Реагенси

A. 1N раствор од натриум ацетат (NaOAc)

- се раствара 136 g натриум ацетат трихидрат во околу 950ml дејонизирана вода и се меша. pH се прилагодува на 7,0 со додавање на оцетна киселина или натриум хидроксид, и се дополнува со дејонизирана вода до 1 L.

Б. Етанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 95%

В. 1N раствор од амониум ацетат

- се додава 57ml концентрирана оцетна киселина (CH_3COOH) во 800ml дејонизирана вода, потоа се додава 68ml концентриран амониум хидроксид (NH_4OH), се меша, а pH се прилагодува на 7,0 со додавање на оцетна киселина или амониум хидроксид, и се дополнува до 1L со дејонизирана вода.

Г. Припрема на стандардни раствори кој содржат амониум јони.

4.4.2.4. Постапка на работа

1. Се одвагува 1g на почва во Erlenmeyer колба од 250ml.
2. Се додава 125 ml од 1 M NH_4OAc , се протресува околу 1 час и се остава да одстои 16 часа (или во текот на ноќта).
3. Следниот ден примерокот се филтрира преку Бихнер-овата инка, обложена со филтер хартија, потпомогнато се лесно вшмукување. Ако добиениот филтрат не е јасен, се врши рефилтрација.
4. Почвата при филтрирањето се промива четири пати со додавање на порции од по 25ml раствор од NH_4OAc . Вшмукувањето се применува само колку што е потребно за да се обезбеди бавно филтрирање. Добиениот филтрат се собира во 100ml тиквици и служи за определување на разменливи катјони.
5. Почвата потоа се промива со додавање на 95% етанол за да се отстрани вишокот на заситен раствор, при што, добиениот исцедок се отфрла.
6. Адсорбираниот NH_4 потоа се екстрахира со додавање на одделни последователни порции од по 25 ml на 1 M раствор од Na-ацетат, при што, истекувањето треба да тече полека и целосно како погоре. Почвата се отфрла а исцедокот се собира во 100 ml-ски волуметриски колби.
7. Се врши одредување на концентрацијата на $\text{NH}_4\text{-N}$ во Na-ацетат екстракт, колориметриски. Исто така, се определува и $\text{NH}_4\text{-N}$ во

оригиналниот Na-ацетатен раствор (слепа проба) за отстранување на можни грешки кои можат да бидат предизвикани од можна $\text{NH}_4\text{-N}$ контаминација на овој реагенс.

4.4.2.5. Пресметка

$$\text{CEC}(\text{cmol}_c/\text{kg почва}) = \frac{(a-b) \times f}{10 \times 14 \times s} \times 100 \quad (1)$$

a =, $\text{NH}_4\text{-N}$ во fx разреден примерок од исцедокот, [mg / l]

b =, $\text{NH}_4\text{-N}$ во fx разредена слепа проба, [mg / l]

s = сув примерок [g]

f = фактор на разредување

Забелешка:

Ако $\text{NH}_4\text{-N}$ се изразува како mg / L на NH_4 , не на $\text{NH}_4\text{-N}$, резултатот се дели со 18 наместо 14.

4.4.3. Определување на органска материја

4.4.3.1. Принцип на работа

Органскиот јаглерод се определува според Walkley-Black методот. Ова подразбира влажно согорување на органска материја со мешавина на калиум дихромат и сулфурна киселина на околу 125°C . При што резидуалниот дихромат се титрира со железо сулфат. За компензација на нецелосното уништување на органската материја се применува емпириски корекционен фактор 1,3 при пресметка на резултатот.

4.3.3.2. Апаратура

Бирета

Безбедносна пипета 10 ml

магнетна мешалка

одмерителна мензура од 25 ml

4.3.3.3. Реагенси

Стандарден раствор од калиум дихромат, 0,1667 М. Растворете 49,04 g, $K_2Cr_2O_7$ (сушени на $105^{\circ}C$, околу 2 часа) во вода во 1 L волуметриска колба, при што колбата се дополнува со вода.

Концентрирана сулфурна киселина (96%).

Концентрирана фосфорна киселина (85%).

дифениламин (индикатор).

Растворете 1 g дифениламин во 100ml концентрирана сулфурна киселина. Железо сулфат, 1 М (приближно). Растворете 278 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ во 750 ml вода и додадете 15 ml конц. H_2SO_4 . Префрлете во 1 L волуметриски колба и дополни ја колбата со вода.

4.3.3.4. Постапка на работа

Приближно 5 g почва се мели и се просејува низ 0,25 mm сито.

Се одвагува 1 g од овој материјал (со точност од 0,01 g) во 500 ml ерленмаер со широка уста . При тоа се вклучува и контролен примерок.

Забелешка: Во случај на почви кои содржат повеќе од 2,5% C пропорционално помало количество на мостра е потребно . Се додава 10 ml раствор од дихромат . При тоа се вклучуваат и две слепи проби (ерленмаер без почва) за да се утврди моларноста на растворот од железо сулфат. Внимателно додадете 20 ml сулфурна киселина со помош на одмерителна мензура , колбата се протресува и се оставете да отстои околу 30 минути во дигестор. Потоа се додава околу 200 ml вода и 10 ml фосфорна киселина со одмерителна мензура и се остава да се излади. Откако ќе се излади се додава 10-15 капки дифениламин индикатор и се титрира со раствор од железо сулфат. Во близина на крајната точка кафеавата боја на растворот станува пурпурно или виолетово-сина боја и титрацијата мора да се забави. Крајната точка се детектира со остра промена на бојата во зелена.

4.3.3.5. Пресметка

Содржината на јаглерод во почвата се добива со:

$$M = \frac{10}{V_{\text{blank}}} \quad (2)$$

$$\text{Оксидиран органаски } C\% = \frac{(V_{\text{blank}} - V_{\text{simple}}) \times 0,39 \times M}{W_t} \quad (3)$$

$$\text{Total organic carbon \%} = 1.334 \times \text{Оксидиран органаски } C\% \quad (4)$$

каде што:

M = моларноста на железно сулфат (од титрација на слепа проба)

V_{blank} = мл на железно сулфат потребен за титрација на слепа проба

V_{simple} = мл на железно сулфат потребен за титрација на примерокот

w_t = маса на воздушно исушен примерок во грамови
 $0,39 = 3 \times 10^{-3} \times 100 \times 1,3\%$ (3 = еквивалентна тежина на јаглерод)

Конверзија на % јаглерод во % органски материи, се врши со множење со емпирискиот фактор 2:

% органски материи = 2 × % јаглерод

4.4.4. Определување на pH

pH на почвата се мери потенциометарски во суспензија од почва : вода во сооднос 1:5 .

4.4.4.1. Апаратура

-Тресалка

-pH метар со соодветни електроди

-Термометар (со точност од 1°C)

-Ерленмаер колби (со капацитет најмалку 50 мл) со поклопец лажица

4.4.4.2. Реагенси

-Дејонизирана вода

-pH пуферски раствори (со pH 4, 7, 10)

4.4.4.3. Постапка на работа

Се зема репрезентативен примерок (барем волумен од 5 ml) одсува почва (<2 мм). Примерокот се одвагува во примерочната колба и се додава пет пати од својот волумен дејонизирана вода. Се протресува суспензијата енергично, околу 1 час на тресалка, и потоа се оста да отстои уште околу 1 час, потоа се определува pH.

-Калибрација на pH метар

Калибрирање на pH-метарот се врши според упатството на производителот, со помош на пуферски раствори.

- pH мерење

pH метарот се подесува според упатството на производителот, потоа се мери температурата на суспензијата, при што се води сметка температурата на пуферскиот раствор и примерочните суспензии да не се разликува за повеќе од 1°C. Суспензијата се протресува темелно пред мерење на pH вредност. pH се отчитува откако pH метарот ќе се стабилизира.

4.4.5.Одредување на гранулометриски состав на почвата(според стандарден референтен метод ISI 11277)

4.4.5.1. Физичко- хемиски карактеристики на почвата

Почвата всушност преставува смеса на органски и неоргански материи, вода и гасови, кои се наоѓаат во динамичка рамнотежа.

Таа настанува од карпест материјал при процесите на распаѓање, при што, во крајната нејзина фаза на настанување таа се состои од песок, прашина и глина. Песокот има димензии од 0,05мм до 2,0мм. Во својот состав најчесто содржи кварц, па од тие причини е многу порозен, а почвата со висока содржина на песок тешко може во себе да ја задржи водата и растворените соли.

Прашината ја сочинуваат честички со димензии од 0,002 до 0,5мм, а по состав може да биде кварц или алуминосиликатни минерали. Честичките со димензии помали од 0,002мм ги сочинуваат глините. Текстурата на почвата се определува врз основа на содржината на глина, песок и прашина, така да постојат повеќе видови на почви: глиновити почви, песокливи почви, прашинести почви и комбинација на овие основни видови.

Органските компоненти се застапени со најмногу 2 до 5%, но и покрај тоа се многу значајни за неговиот квалитет, и со заедничко име се нарекуваат хумус. Тој настанува со деградација на изумрени организми, растенија и животни, при што целулозата се разградува, лигандите се модифицираат а протеините главно се зачувуваат. Улогата на хумусот во почвата е многу важна бидејќи тој содржи вода и соли и го зголемува јоноизменувачкиот капацитет на почвата.

Неорганскиот дел во почвите го сочинуваат секундарните минерали, настанати со деградација на примарните минерали на карпите од кои почвата настанала и аморфни неоргански материи. Во секундарни минерали со кристална структура спаѓаат глиновитите минерали (монтморилонит, халоизит,

каолинит и др.), кристални оксиди (гетит, ципсит и др.), алуминосиликати и карбонати.

Аморфната неорганска фаза се состои од хидроксиди на железо, алуминиум и силициум. Односот на кристалната и аморфната фаза во почвите е силно променлив но може да се каже дека кристалната фаза е застапена со 80% и повеќе.

4.4.5.2. Принцип на работа

Од огромно значење во оваа анализа е претходна подготовка на примерокот со цел целосна дисперзија на примарните честички.

Затоа, генерално, бетонирачките материјали (обично од секундарно потекло) како органска материја, соли, железни оксиди и карбонати, како што е калциум карбонат, треба да се отстранат. По нивното отстранување со помош на дисперзирачко сретство, песокот (63 μm -2 mm) се одвојува од глината и прашината со 63 μm сито (влажно просејување). Фракциите од глина (<2 μm) и прашина (2-63 μm) се определуваат со методот на пипетирање (седиментација).

4.4.5.3. Апаратура

- Пипети за земање на мостра (од 10 до 50 ml), со сигурносна крушка и резервоар за вода;
- Константна собна температура или терморегулирана водена или песочна бања (20 - 30 ° C \pm 0,5 ° C);
- Стаклени цилиндри за седиментација (со дијаметар од 50 mm, и должина од 350 mm) со волумен од приближно 500 ml со гумени чепови;
- Мешалка и стаклена прачка;
- Стаклен сад за мерење (со позната маса до 0,0001 g);
- Механичкиа мешалка (со 30-60 вртежи во минута);
- Сита (2 mm – 63 μm);
- Вага (со точност до 0,0001 g);

- Печка за сушење;
- Стоперица (со точност до 1 s);
- Стаклена инка ;
- Шприцалка со вода;
- Ексикатор;
- стаклена чаша со волуме од 650 ml, со стаклен капак , мензура со волумен од 100ml, пипета од 25ml;
- решо или бунзенов пламеник;
- Електро-кондуктометар (со точност од 0,1 dS/m);
- Опција: центрифуга и кивети за центрифугирање од 300 ml.

4.4.5.4. Реагенси

Водород пероксид (H_2O_2), 30% волумен фракција.

Дисперзирачко сретство: 3,3% натриум хексаметафосфат (NaPO_3)₆ и 0,7% базен раствор:

растворете 33 g натриум хексаметафосфат (NaPO_3)₆ и 7g, натриум карбонат (Na_2CO_3) во вода, во волуметриска колба со волумен од 1l, и дополни со вода . И двете хемикалии треба да се сушат во текот на ноќта на 105 ° C пред да се употребат. Ова раствор е нестабилен и се заменува по еден месец.

Сретство против пенење (по можност октан-2-ол, алтернативите се етанолот или метанолот)

Калциум хлорид (CaCl_2), конц. 1 mol / l

Хлороводородна киселина (HCl), конц. 1 mol / l

4.4.5.5. Постапка

3.4.5.5.1. Тест мостра

Во зависност од типот на почвата, се мери од 10 g (во случај на глинести почви) до 30 g (во случај на пескливи почви) на воздух сушена почва (фракцијата <2 mm). Примерокот се префрла во стаклен чаша (650 ml) или кивета за центрифугирање (300 ml).

4.4.5.5.2. Уништување на органска материја

Додадете 30 ml вода на тест примерокот (ако е потребно додадете неколку капки од октан-2-ол, за контрола на пенењето). Потоа се додава 30 ml на 30% водороден пероксид и се меша со помош на стаклена или пластична прачка (ако е потребно додадете уште неколку капки од октан-2-ол за контрола на пенењето). Покријте и оставете преку ноќ. Следниот ден, ставете го садот на топла плоча или бунзенов пламеник и загревајте. Контролирајте го пенењето со октан-2-ол и често промешување, при што се додава вода по потреба. Суспензијата тивко се вари, се додека сите знаци на клокотење, поради распаѓање на водородниот пероксид, не престанат. Ако се уште е присутна неразградена органска материја, чашата со проба се лади и повторете се додава водород пероксид. Ако користите центрифуга, во киветата за центрифугирање, во која претходно ја ставивме проба, се додава редестилирана вода до волумен од 150-200 ml, потоа киветата се става во центрифугата и се центрифугира до добивање на јасен супернатант (се препорачува најмалку 15 минути центрифугирање на релативно минимална центрифугална сила (RCF)). Потоа супернатантот се отстранува со декантирање или со помош на вшмукувачки уред. Ако некој од минералните остатоци не може да се отстрани со центрифугирање се додава 25 ml, 1 mol / l калциум хлорид, се меша и усогласува на околу 250 ml со вода. Се остава да отстои додека супернатантот не се избистри, и потоа се врши декантација. Се додава уште еднаш 250 ml вода и се повторува постапката на испирање, со цел темелно отстранување на распаднатите органски материи.

4.4.5.5.3. Отстранување на растворливи соли и гипс

По уништувањето на органска материја се додава вода до добивање на почва: вода сооднос 1:4 - 1:6 (v: v). Добиениот раствор се става на електрична мешалка, околу 1 h, потоа се центрифугира за да се добие јасен супернатант и се мери електричната спроводливост (E_c) на супернатантот. Ако $E_c > 0,4 \text{ dS / m}$, растворливи соли и гипс се присутни во значителни количини и мора да се отстранат. Супернатантот се декантира, повторно се додава 250 ml редестилирана вода и повторно растворот се протресува на електрична мешалка околу 1h, се центрифугира и повторно се мери електричната спроводливост. Постапката се повторува се додека $E_c < 0.4 \text{ dS/m}$.

4.4.5.4. Отстранување на карбонати

Се прави разлика врз основа на присуство или отсуство на калциум карбонат:

(1) варовнички почви: $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) > 6,8$

(2) почви кои не се варовнички : $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) < 6,8$

Кога содржината на карбонати е поголема од околу 2% масена фракција, на центрофугираната почва се додава 4 ml, 1 mol / l солна киселина, за секој процент од карбонат, плус вишок од 25 ml од киселината. Се дополнува со околу 250 ml редестилирана вода, и суспензијата се става на водена бања, на околу 80 ° C, 15 мин, мешајќи ја од време на време. Потоа суспензијата се остава од отстои преку ноќ. Ако почвената суспензија после отстојувањето е добро избистрена, супернатантот само се преточува, ако не е доволно избистрен се центрифугира и се декантира. Миењето и декантацијата со вода се повторува се додека E_c на супернатантот не е помал од 0,4 dS / m. Ако карбонатната содржина во почвата е помала од околу 2% масена фракција, ќе биде потребно само 25 ml, 1 mol / l солна киселина. Препорачливо е, исто така, со додавање на киселина истовремено да се додаде и 20 ml, 1 mol / l калциум хлорид. Останатиот дел од постапката е идентична како за повисока содржина на карбонати.

4.4.5.5. Дисперзија

Во садот се додава вода, така што вкупниот волумен да биде помеѓу 150 ml и 200 ml, содржината се протресува, и се додава 25 ml од дисперзионото сретство со пипета. Потоа садот со суспензија се става на механичка мешалка околу 18 часа.

4.4.5.6. Влажно просејување низ сито (63 μm)

Сито со дијаметар на отворите од 63 μm се сместува во стаклена инка (чија што големина е доволно голема за да го собере ситото), чии што врат се спушта во внатречноста на седиментационен цилиндар со волумен од 500 ml. Дисперзираната суспензија од киветата за центрифугирање квантитативно се префрла во ситото, при што се врши промивање на ситото со помош на вода од шприцалка се додека низ ситото не почне да протекува бистра вода.

Вкупниот волумен на вода кој што се користи за промивање не треба да надминува 500 ml.

Потоа ситото се трга од инката и остатокот се отстранува од ситото во сад за испарување, со помош на промивање со вода од шприцалка и со стаклено стапче. Садот за испарување се става во печка за сушење на 105 ° C и 110 ° C, додека остатокот не се исуши. Потоа се мери масата на сувиот остаток на аналитичка вага со точност до 0,0001 g (m_{fs}). Седиментациониот цилиндар во кој што ја префрливме суспензијата се дополнува со редистилирана вода до 500 ml.

4.4.5.6. Калибрација

4.4.5.6.1. Калибрација на пипета за земање мостри

Се зема чиста и сува пипета и се полни со редестилирана вода до врвот, при што водата да ја исполни и безбедносната крушка. Вишокот на вода се отфрла, а другиот дел од водата во пипетата се префрла во сад со позната маса, и се утврдува волуменот на пипетата. Оваа вежба се повторува три пати и просекот од трите мерења се зема како внатрешен волумен на пипета со точност до 0,05 ml (V_c ml).

4.4.5.6.2. Калибрација на дисперзионо сретство

Се пипетира 25 ml од растворот со дисперзионо сретство во еден од стаклените седиментациони цилиндри, и потоа цилиндарот се дополнува до марката од 500 ml со вода. Содржината во садот пажливо се промешува, и се остава на константна температура околу 1 час да се стабилизира. Понеѓу било кој два временски периода на земање на проба од седиментациониот цилиндардел (Табела SA03-1), се земе примерок (V_c ml) од растворот на дисперзионото сретство од седиментациониот цилиндар со помош на примерочна пипета, и се префрла во сад за испарување со позната маса. Потоа садот се остава во печка за сушење на температура од 105°C и 110°C. По сушењето садот се остава да се излади во ексикаторот и се определува масата на остатокот во садот со точност од 0,0001 g (m_r).

Процедурата се повторува при потготвување на нов раствор од дисперзионо сретство.

4.4.5.7. Седиментација

Седиментациониот цилиндар се поставува на место со константна собна температура. Се промешува (најмалку 30 пати / мин. за минимум 2 мин.) енергично, или со помош на мешалка, или со помош на стаклена прачка, и се стартува тајмерот.

Околу 15 s, пред времето на првото пипетирање (Табела SA03-1), пипетата постепено се спушта во внатрешноста на седиментациониот цилиндар, со затворен чеп на безбедносната крушка, вертикално во почвата суспензија, и по средината на цилиндарот, се додека врвот на пипетата не ја достигне потребната длабочина (± 1 mm) под површината на суспензијата (Табела SA03-1). При тоа, се води сметка суспензијата колку што е можно да не се наруши и постапката да биде извржена за околу 10 s. Потоа се отвара чепот од безбедносната крушка и се повлекува примерок од суспензијата така што целата пипета и дел од сигуросната крушка да се наполнат, и пипетата

постепено се вади од цилиндарот. Вишокот на раствор се отстранува, а другиот дел се префрла на сад за испарување со позната маса, при што, со дестилирана вода се промиваат внатрешните сидови на пипетата за квантитативно отстранување на суспензијата од неа. Садот за испарување со соодветна тежина и содржината се става во печка за сушење на 105 C и 110°C, да испарат до суво. По сушењето садот се префрла во ексикатор каде што се остава да се излади, изладениот сад и неговата содржина се мерат со точност од 0,0001 g, и се одредува масата на остатокот со точност 0,0001 g (ms_1). Надворешноста на пипетата се промива со вода, и се пристапува кон второто пипетирање на примерокот (фракција $< 2 \mu m$), во согласност со времето дадено во Табела SA03-1, со користење на истата постапка на пипетирање опишана погоре. Повикајте се на дополнителен примерок со маса ms_2 .

4.4.5.8. Пресметка

Фракции <63 μm Се пресметува масата на цврсти материи во 500 ml суспензија (mf_1 , mf_2) во грамови, за секој посебно пипетирање во соодветното време од равенката:

Маса <63 μm во 500 ml: $mf_1 = ms_1 (500/V_c)$,

Маса <2 μm во 500 ml: $mf_2 = ms_2 (500/V_c)$

каде што: **mf_x** е маса (g) на цврсти материи во 500 ml суспензија; **ms_x** е маса (g) на материјалот од x-то пипетирање;

V_c е калибриран волумен на пипета.

Еден дел од секоја измерена фракција во својата вкупна маса го содржи и делот од дисперзионото сретство, кој треба да се коригира. Па според тоа, масата на цврсти материи во 500 ml дисперзионен раствор, m_d , во грамови, е дадена со:

Маса на дисперзионо сретство во 500ml: **$m_d = m_r \times (500/V_c)$**

каде што:

m_r е масата на остатокот, во грамови;

V_c е калибриран волумен на пипета, во милилитри.

Ова им дава, на финалните фракции, маси:

Глина, масена фракција <2 μm = $mf_2 - m_d$

Прашина, масена фракција од 2 μm до 63 μm = $mf_1 - mf_2$

Фракција од 63 μm до 2 mm

Масата на фракцијата 63 μm - 2 mm = mf_s

4.4.5.9. Процент на фракција

Методот на пресметување претпоставува дека масата на примерокот е збир на составни фракции и дека не е маса на тест примерок. Масата на мострата <2 mm е збир на масите на оделните фракции, добиени со влажно просејување низ сито со дијаметар на отворите од 63 μm и масите на фракции добиени со пресметката.

Означувајќи ја оваа вкупна маса на примерокот, како m_t во грамови, се пресметува процентот на секоја оделна фракција $< 2 \text{ mm}$, на следниот начин:
Процент (%) = маса на фракција / m_t

4.4.6.Определување на содржина на карбонати - за варовнички примерок

4.4.6.1. Принцип на работа

За разложување на карбонатите во примерокот се користи познато количество на хлороводородна киселина, а потоа не изреагираниот дел од неа се титрира со натриум хидроксид, и од разликата помеѓу изреагираниот и не изреагираниот дел од киселината се определува количеството на карбонати.

4.4.6.2. Реагенси

4.3.5.2.1. Хлороводородна киселина, 1 N - Разредете 860 ml концентрирана HCl до 10 литри со дестилирана вода и се микса темелно. Се стандардизира со примарен раствор од натриум хидроксид

4.3.5.2.2. Натриум хидроксид, 1 N - Растворете 420 грама натриум хидроксид во околу 5 литри дестилирана вода со постојано мешање за да се спречи процесот на коксирање. Се лади, а потоа се дополнува до 10 литри со дестилирана вода. Се стандардизира со стандарден раствор од HCl.

4.3.5.2.3. Фенофталеин индикатор - Растворете 1 грам фенофталеин во 50 ml етил алкохол и додадете 50 ml дестилирана вода.

4.4.6.3. Постапка на работа

- Се мери 1 грам фино измелена проба во 250 ml Erlenmeyer-ова колба.
- Се додава познат износ од 1 N HCl (обично 25 ml). Потоа се врши загревање на топла плоча до вриење, се трга од плочата и се лади.

- Вишокот од HCl се титрира со 1 N NaOH со користење на фенолфталеин како индикатор.

4.4.6.4. Пресметки

- 1 ml 1 N HCl = 0,05 грам CaCO₃
- грама CaCO₃ x 100 =% CaCO₃ еквивалент

4.4.7. Определување на вкупна содржина тешки метали

4.4.7.1. Принцип на работа

Со цел да се добијат раствори од почвените примероци во кои треба да се одреди елементите од интерес, подготвените примероци на почви (сушени, ситнети и сеани) се дигестират со смеса од флуороводородна и перхлорна киселина.

За да се минимизира опасноста од испрскување на киселините поради бурната реакција на оксидација на органските материи со перхлорната киселина, тие се обработуваат пред дигестијата со предхотно третирање со азотна киселина.

Со флуороводородната киселина се разложуваат силикатите, при што Si од силикатите реагира со F⁻, при што се формира испарлив SiF₄. Како во реакциониот систем заостанува само перхлорна киселина, одкако изреагира и одпари вишокот на флуороводородна киселина, се формираат на крај соли на присутните елементи во почвите- лесно растворливи перхлорати.

После одпарувањето до влажни соли (речиси сув остаток), остатокот се раствара во разредена азотна киселина (во најголем број на случаи).

4.4.7.2. Реагенси

Реагенсите кои се применуваат за разложување на почвените примероци со дигестија со цел последователно да се анализираат вкупните содржини на испитуваните елементи со АЕС-ИСП, треба да ги задоволуваат основните барања за чистотата, наметнати од последователната метода која се применува за анализирање на селектираните елементи- аналити, АЕС-ИСП.

Во секоја фази од хемиската подготовка на примероците почви, треба да се користат реагенси (киселини и сите останати реагенси) со чистота од класа *supper pureanalysis*, т.е. s.p.a.)

-Вода, редестилирана или дејонизирана со степен на чистота 2 според ISO 3696, или подобра.

- Флуороводородна киселина, s.p.a., концентр. $c(\text{HF})=27,8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho=1,16\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,

- Перхлорна киселина, концентр. $c(\text{HClO}_4)=11,6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho=1,67\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ s.p.a.

- Азотна киселина, s.p.a, концентр. $c(\text{HNO}_3)=15,2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho=1,41\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

- Азотна киселина, s.p.a., разредена, $c(\text{HNO}_3)=1,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, се разредуваат 100mL азотна киселина со редестилирана вода во одмерна колба од 1l

-Сертифициран референтен материјал, за почви, со сертификирани вредности за елементите од интерес

4.4.7.3.Лабораториска апаратура

- Сушара за одредување на губитоци со жарење, во согласнот на ISO 11465.

- Електронска аналитичка вага, со можност за вагање со точност од 0,0001g.

- Лабораториска електрична грејна плоча, на температура од $+150^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

- Дигестор, во кој ќе се изведува дигестијата со флуороводородна и перхлорна киселина, и во кој ќе се изведува промивањето на примероците.

- Систем за ултра чиста вода

- Дестилатор

- Ормар за агресивни материи

4.4.7.4. Лабораториски прибор

- Здели за одпарување, изработени од политетрафлуоро полиетилен (PTFE), со приближен капацитет од 30mL и дијаметар од околу 5cm. После одпарувањето зделите треба да се потопат во разредена азотна киселина и да се остават преку ноќ, а потоа да се промијат со редестилирана вода. Зделите треба да се заменуваат редовно, за да се избегне нивно преоптоварување и предвемно оштетување и остарување поради зголемената абсорпција и десорпција на внатрешните ѕидови.
- Волуметриски одмерни колби, од полипропилен и со капацитет од 50mL.
- Волуметриски одмерни колби, од стакло и со капацитет од 10 mL, 25 mL, 50mL, 100mL, 1000mL.
- Квантитативни стаклени инки, со дијаметар приближно од 110mm.
- Филтерна хартија, од безпепелен вид, со димензии на порите од 8µm и дијаметар од 150mm.
- Стаклени лабораториски чаши 100 mL, 250 mL, 400 mL, 600 mL
- Автоматски пипетори од 0,1; 0,5; 1; 5; 10 mL
- Наставци запипети од 0,1; 0,5; 1; 5; 10mL
- Диспензори за киселини, со променлив волумен или клипни пипети од 1; 5; 10mL
- Диспензора за флуороводородна киселина или клипна пипета, изработена од материјал резистентен на флуороводородна киселина
- Полиетиленски шишиња од 50,100, 500, 1000 mL

4.4.7.5. Постапка на дигестија

Сувите и иситнети почви се подвргнуваат на првично третирање со азотна киселина, со цел да се разорат органските материи, а потоа се дигерираат со смеса од флуороводородна и перхлорна киселина. После одпарувањето на киселините до влажни соли, остатокот се раствара во разредена азотна киселина. Со флуороводородната киселина се разложуваат силикатите, со реакција на флуоридните анјони со силициумот од примероците, и негово преведување во силициум тетрафлуорид, . Кога дигестијата е при крај, перхлорната киселина формира лесно растворливи соли- перхлорати. За да се

минимизира опасноста од испрскување на киселините поради бурната оксидација на органските материи со перхлорна киселина, претходниот третман со азотна киселина се воведува за да се разорат истиве, пред да се пристапи кон дигестијата со флуороводородната и азотната киселина.

4.4.7.5.1. Оксидирање на органските материи

Се вага прецизно 0,500 g на аналитичка вага, мелен и сеен примерок, во PTFE здела за одпарување. Кон почвата се додава 5mL концентрирана азотна киселина со чистота s.p. a, и се става зделата на грејна плоча на температура од 150⁰C и се одпарува се додека не заостане во зделата одприлика 1 mL азотна киселина. Можеби ќе бидат потребни неколку вакви додавања на азотна киселина, и одпарувања, се додека азотните пареи не престанат да се одделуваат и не ги разорат сите органски материи од примерокот.

Пред да се додаде наредната порција азотна киселина, се потрга зделата од електричната грејна плоча, и се лади до собна температура.

4.4.7.5.2. Дигестија со флуороводородна и азотна киселина

Се додаваат 5mL концентрирана флуороводородна киселина и 1,5mL перхлорна киселина кон примерокот (кој е претходно третиран за оксидирање на органските материи) во PTFE зделата за одпарување.

Се загрева смесата на електрична грејна плоча до густе бели пареи од перхлорна киселина и силициум тетрафлуорид. Не треба да се дозволи смесата да одпари подполно до суво.

Се одстранува зделата од топлата грејна плоча, се остава да се олади зделата со содржината во неа до собна температура, и се додава 1 mL азотна киселина и приближно 5mL редестилирана вода, за да се раствори остатокот.

Внимателно се загрева на топла електрична грејна плоча за да се забрза растварањето.

Се префрла овој раствор квантитативно во полипропиленска одмерна колба од 50mL, и се дополнува одмерната колба до калибрационата цртичка со редестилирана вода.

4.4.7.6. Слепа проба- blank

Се спроведува целата постапка, опишана погоре, само без примерок, за да се добие минимум една слепа проба со секоја серија на дигестија.

Целата постапка се изведува и со паралелен примерок и со сертифициран стандарден примерок, на подполно истиот начин како и со испитуваните примероци.

4.4.8.Секвенцијална екстракција

4.4.8.1. Избор на реагенси иуслови при екстракцијата на металите

Во изборот на реагенси за секвенцијални екстракции, особено акцент беше ставен на потенцијалната селективноста на секој од екстракционите раствори. Многу реагенси, вклучувајќи амониум ацетат, натриум ацетат, и магнезиум хлорид, биле користени од страна на различни научници за екстракција на разменливи метали. Од сите овие, NH_4OAc (pH 7,0) е најстариот екстракциски раствор кој начесто се користи во почвени и седиментациони анализа. Реагенси препорачливи за екстракција на метали врзани за карбонатниот дел во почвите се натриум ацетат и / или оцетна киселина во кисела средина (A. V. Filgueiras, I. Lavilla and C. Bendicho, 2002). Во нашата постапка беше користен 1 M NaOAc при pH= 5,0 со HOAc .

Времето потребно за разложување на карбонатниот дел ќе зависи од фактори како што се големина на честички, процентот и видот на карбонати во почвата, и големината на примерокот (Grossman and Millet, 1961). Бидејќи во нашиот случај се работи за почви со различен грануларен состав, времето за екстракција на овој дел беше подесено на 6 часа.

Најуспешна метода за екстракција наметали врзани за железо и манган оксиди вклучуваат комбинација на реагенси како што се хидроксиламин хидрохлорид-оцетна киселина (A. V. Filgueiras, I. Lavilla and C. Bendicho, 2002)

Некој други комбинации како што се натриум дитионит-цитрат користени од страна напредходни испитувачи покажале помали концентрации од вообичаените како резултат на таложењето на некои метали под дејство на дитионитот.

Водород пероксид во кисел медиум генерално се користи за оксидација на органска материја во почвата и седиментите иако оксидација на сите форми на органски супстанции во никој случај не може да биде комплетна (A. V. Filgueiras, I. Lavilla and C. Bendicho). Поефикасни методи за уништување на органска материја не постои (на пример, концентрирана азотна киселина се користи одделно или во комбинација со солна или перхлорна киселини), но тие обично патат од недостаток на специфичност, во смисла дека тие исто така може делумно да извршат разложување и на некои силикатни кристални решетки. Од овие причини, во нашата работа почвите беа третирани со топол хидроген пероксид во азотна кисела средина, и се покажа како доста успешна метода.

Процедури за разложување на седиментни минерали (остатокот) обично се или алкална фузија или разложување со мешавина на флуороводородна киселина и некои други силни киселини (на пример, азотна или перхлорна киселина). При тоа, за да се обезбеди целосно распаѓање на силикатите, голем вишок на фузирачка сол мора да се користи, што води кон високи концентрации на сол во растворот кој што треба да се анализира за метали во трагови, тоа може да предизвика нестабилност при читањето на вредностите на атомско емисиониот спектрофотометар. Од овие причини, ние ја избравме HF-HClO_4 , дигестионата постапка опишана претходно.

4.4.8.1. Принцип на работа

Со цел да се утврди мобилноста на бакарот и другите тешки метали, беше користена секвенцијалната класична екстракција (Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979). Со помош на оваа секвенцијална екстракција доаѓа до секвенционално екстрахирање на оделните фракции во кои бакарот и другите тешки метали можат да се најдат во природата. Како што се : јоно-изменувачка фракција (адсорбирана фракција), фракција врзана за карбонати, фракција

врзана за Fe-Mn Оксиди, фракција врзана за органски дел, фракција која останува врзана во кристалната решетка на минералите.

4.4.8.2. Реагенси

- 1 М раствор од NaOAc – се одвагува 76,075 g од амониум ацетат и се раствара во 1L дестилирана вода,
- 0,04 М раствор од HCl – NH₂OH – 2,75 g од хидроксиламинот во 1 L дестилирана вода.
- Дестилирана или дејонизирана вода со степен на чистота 2 според ISO 3696, или подобра.
- Флуороводородна киселина, s.p.a., конц. $c(\text{HF})=27,8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho=1,16\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,
- Перхлорна киселина, концентр. $c(\text{HClO}_4)=11,6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho=1,67\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ s.p.a.
- Азотна киселина, s.p.a, концентр. $c(\text{HNO}_3)=15,2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho=1,41\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.
- Азотна киселина, s.p.a., разредена, $c(\text{HNO}_3)=1,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, се разредуваат 100mL азотна киселина со редестилирана вода во одмерна колба од 1l
- 30% H₂O₂
- Сертифициран референтен материјал, за почви, со сертификирани вредности за елементите од интерес

4.4.8.3. Лабораториска апаратура

- Електронска аналитичка вага, со можност за вагање со точност од 0,0001g.
- Лабораториска електрична грејна плоча, на температура од +150°C +/-10°C.
- Дигестор, во кој ќе се изведува дигестијата со флуороводородна и перхлорна киселина;
- Центрифуга.

4.4.8.4. Лабораториски прибор

- Волуметриски одмерни колби, од полипропилен и со капацитет од 50mL.
- Волуметриски одмерни колби, од стакло и со капацитет од 10 mL, 25 mL, 50mL, 100mL, 1000mL.
- Квантитативни стаклени инки, со дијаметар приближно од 110mm.

- Филтерна хартија, од безпепелен вид, со димензии на порите од $8\mu\text{m}$ и дијаметар од 150mm .
- Стаклени лабораториски чаши 100 mL , 250 mL , 400 mL , 600 mL
- Автоматски пипетори од $0,1$; $0,5$; 1 ; 5 ; 10 mL
- Стаклени енрелмаерки со капацитет од 250 mL
- Кивети за центрифугирање со капацитет од 80 mL .

4.4.8.5. Постапка на работа

Чекор1: Фракција подложна на јонсја измена и слаби киселини-Се одвагува 1 гр. Почва и се екстрахира со 8 ml, раствор од 1M NaOAc, со прилагодување на pH= 5 со раствор на оцетна киселина (HOAc). Примерокот потоа се остава 6 часа на магнетна мешалка на 250 C пред центрифугирање.

Чекор2: Фракција подложна на редукција - Остатокот на почва по отстранувањето на карбонатната фракција се екстрахира со 20 ml, 0,04 M HCl – NH₂OH во 25% -HOAc (v / v). Примерокот потоа се загрева 6 часа во водена бања на 96 ± 3⁰ C со повремено мешање пред центрифугирање.

Чекор3: Фракција подложна на оксидација - Остатокот од претходната екстракција се екстрахира со 3 ml, 0,02 M HNO₃ + 5 ml, 30% H₂O₂ со прилагодување на pH= 2, со HNO₃. Примерокот се загрева до 85⁰ C ± 2 со повремена агитација се остава на таа температура околу 2 часа, потоа дополнителни 3 ml на 30% H₂O₂ се додава и примерокот се остава на 85 ± 2⁰ C уште 3 часа со повремено агитација. По ладењето, 5 ml од 3,2 M NH₄OAc во 20% HNO₃ се додава. Волумен на примерок се донесува до 20 ml со дејонизирана вода и се става на магнетна мешалка околу 30 минути пред центрифугирање

Чекор4: Преостаната фракција. - 10 ml HF и 2 ml HClO₄ беа додадени на остатокотод претходната екстракција и примерокот беше дигестиран. Оваа постапка се повторува два пати. Потоа на дигестираниот примерок му се додава 5mlконс. HNO₃, и се собира во одмерителни тиквици од 50ml.

Сите фракции (освен последниот дел) беа одвоени од цврстата фаза со центрифугирање. Секој остаток беше измиен со 2 ml дејонизирана вода пред следниот чекор, со цел целосно да се исперат претходно употребените реагенси. Добиениот раствор повторно се центрифугира и се додава на исцедокот од претходниот чекор, се закиселува со 2 ml концентрирана HNO₃,

се пренесува во 50 ml колби кои се дополнуват со дестилирана вода, концентрации во сите одделни фракции се утврдува со помош на АЕС-ИСП. Резултати беа изразени во mg на kg сува почва, сушена на 105 ° C.

4.4.9. Инструментална метода и аналитички постапка

Определувањето на вкупната концентрација на металите и на нивната концентрација во почвените екстракти беше извршено со помош на PERKIN ELMER Модел3110 атомски емисионен спектрометар. Интензитетите за секој од испитуваните елементи, беа отчитувани на бранова должина од 228,8, 357,9, 324,8, 248,3, 279,6, 232,0, 283,3 и 213,9 nm за Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn, соодветно.

При користење на инструментална метода за нејзината правилна употреба се проследуваат инструкциите дадена од страна на производителот за соодветниот инструмент.

Забелешка: Чувствителноста, инструменталните граници на детекција, прецизноста, линеарниот динамички опсег и ефектот на мешање се испитани и утврдени за секоја поединечна аналитичка линија на тој конкретен инструмент.

Пред да се отпочне со работа, инструментот треба да биде термално стабилен. Потоа се отпочнува со негова калибрација, според пропишаната постапка од страна на производителот, со користење на соодветен стандарден калибрационен раствор. При тоа, при секое наредно отчитување на стандардните раствори или пробите инструментот беше промиван со редестилирана вода.

Беше извршени отчитување на концентрацијата на стандардниот раствор последователно неколку пати како да е примерок. Во текот на анализата беше проверуван стандардот и калибрационата слепа проба на секој 10 примерок.

4.5. Пресметки и статистички анализи

Резултатите на вкупната концентрација и оделните фракции на металите се изразуваат на сува маса од почва сушена на 100°C во печка.

Ексел 97-2003 беше употребен за графички приказ на резултатите како процент од вкупната содржина на металите, а за воспоставување на корелација помеѓу измерените параметри беше определен Пирсон корелационен коефициент со помош на XLStat статистичка програма.

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

5.1. Квалитативна контрола

5.1.1. Прецизност и точност на мерењето

Проверката на прецизноста на мерењето е определена како релативна стандардната девијација (равенка 4), добиени од три репликанти со користење на по 1,00 g на паралерни примероци.

$$\%RSD = \frac{s}{\langle x \rangle} \cdot 100 \quad (4)$$

Границите на детекција е пресметана како три пати од стандардната девијација на слепата проба ($n = 20$).

За определување на точноста на мерењето беше користен стандарден референтен материјал (ПС-3, COOMET № 0001- 1999 BG, СОД № 310а 98)и добиените стандардни раствори беа анализирани со ИСП-АЕС, и отстапувањата беа определени со равената:

$$\%R = \frac{\text{одредена вредност}}{\text{сертифицирана вредност}} \cdot 100 \quad (5)$$

Добиените резултати (Табела 5) укажуваат на тоа дека постапката на мерењето со АЕС ИСП беше на задоволтелно ниво, освен за кадмиумот каде што се појавуваат повисоки отстапувања вероватно поради ниската концентрација на самиот метал (што може да предизвика интерференци) и различните композиции во различните почви.

Табела 5. Статистички параметри добиени со анализа на сертифициран стандарден материјал.**Table 5.** Statistical parameters obtained by analyzing certified standard soil

Метал / metal	Средна вредност / mean content \pm SD (mg/kg), n=3				
	Cu	Pb	Ni	Zn	Cr
Фракција I / Fraction I	9.98 \pm 0.4 DL (0.03)	6.27 \pm 0.8 DL (0.08)	0.86 \pm 0.6 DL (0.04)	7.61 \pm 0.8 DL (0.1)	2.32 \pm 0.5 DL (0.01)
Фракција II / Fraction II	11.71 \pm 0.9 DL (0.05)	17.90 \pm 3.7 DL (0.02)	10.87 \pm 1.5 DL (0.02)	13.81 \pm 2.9 DL (0.15)	2.39 \pm 0.6 DL (0.01)
Фракција III / Fraction III	25.01 \pm 3.6 DL (0.1)	42.27 \pm 3.5 DL (0.04)	34.03 \pm 2.7 DL (0.03)	70.68 \pm 4.8 DL (0.3)	49.07 \pm 3.8 DL (0.01)
Фракција IV / Fraction IV	7.17 \pm 1.9 DL (0.03)	6.25 \pm 1.6 DL (0.02)	13.22 \pm 1.3 DL (0.01)	33.46 \pm 3.1 DL (0.2)	26.23 \pm 2.7 DL (0.01)
Сума од фракции / Sum of fraction	56.21 \pm 2.7	72.69 \pm 5.7	48.98 \pm 4.3	128.56 \pm 12.2	80.01 \pm 9.2
Сертифицирана вредност /certified value	53.8 \pm 2	85.35 \pm 5.2	51.75 \pm 5.7 6	125.56 \pm 12.95	88.15 \pm 9.2
Recovery (%)	104.4	85.2	94.6	102.3	90.7

SD- стандардна девиација/standard deviation; DL- детекционен лимит/ detection limit

5.1.2. Точност на методата

За проверка на точноста на методата на секвенционалната екстракција беше извршена споредба на сумата од добиени концентрации на металите во поединечни фракции ($\Phi 1 + \Phi 2 + \Phi 3 + \Phi 4$) со вкупната концентрација на металите, определена со директна дигестија со перхлорна и флуороводородна киселина. За таа цел беа анализирани по три примероци за четири мостри на земја (нумерирани од 1, 2, 6 и std) по случаен избор со користење на постапката на растворање што е објаснета погоре, а резултатите се дадени во Табела 6. Некои од вредностите добиени како сума од фракции покажаа малку повисоки вредности од оние добиени со директна дигестија, но повеќето беа со задоволителна точност. Овие повисоки вредности може да произлегуваат од

контаминација во постапката на секвенцијална екстракција, ниското ниво на некои метали (што може да предизвика интерференци) и различни композиции во различните почви.

Табела 6. Компаративни резултати помеѓу сумата од концентрации добиени со секвенцијална екстракција ($\Phi 1 + \Phi 2 + \Phi 3 + \Phi 4$) и вкупната концентрација на металите добиени со директна дигестија со смеса од перхлорна и флуороводородна киселина. за четири мостри на земја ($\mu\text{g/g}$).

Table 6. Comparative results of the metal levels of the Sequential Extraction procedure and trace metal concentration digested with a 5:1 mixture of hydrofluoric and perchloric acids. for four soil samples ($\mu\text{g/g}$).

	Бр. На проба/ Num. Of sample	Сума од фракции/ sum of fractions	Вкупна конц./ Total content	R %		Бр.на проба/ Num. Of sample	Сума од фракции/ sum of fractions	Вкупна конц./ Total content	R %
Cu	1	27.80 \pm 3.5	26.22 \pm 2.7	106	Zn	1	92.4 \pm 8.9	95.22 \pm 5.2	96
	2	34.87 \pm 1.2	32.58 \pm 2.1	107		2	85.59 \pm 5.6	85.22 \pm 5.2	101
	6	20.27 \pm 1.9	18.76 \pm 2.1	108		6	67.82 \pm 4.2	69.9 \pm 4.8	97
	std	56.21 \pm 2.7	54.21 \pm 3.2	99		std	128.56 \pm 12.2	131.02 \pm 10.1	97
Pb	1	28.54 \pm 3.1	30.11 \pm 4.2	94	Cr	1	103.81 \pm 9.4	108.4 \pm 9.3	103
	2	33.14 \pm 3.6	35.21 \pm 2.7	94		2	92.20 \pm 8.4	98.3 \pm 7.1	95
	6	11.75 \pm 0.8	13.01 \pm 0.4	91		6	75.87 \pm 6.8	78.2 \pm 5.6	93
	std	79.98 \pm 4.3	74.98 \pm 5.3	96		std	80.01 \pm 12.2	82.11 \pm 5.5	96
Ni	1	22.80 \pm 2.1	20.1 \pm 1.9	113	Cd	1	0.28 \pm 0.05	0.31 \pm 0.06	90
	2	29.74 \pm 1.5	31.2 \pm 4.6	95		2	0.13 \pm 0.03	0.15 \pm 0.02	86
	6	20.27 \pm 2.1	20.68 \pm 1.5	98		6	0.23 \pm 0.04	0.20 \pm 0.03	115
	std	48.98 \pm 3.3	51.75 \pm 3.76	94		std	0.49 \pm 0.03	0.46 \pm 0.02	106
As	1	14.05 \pm 1.5	16.01 \pm 1.2	87					
	2	13.59 \pm 1.2	15.03 \pm 0.9	86					
	6	8.28 \pm 0.8	7.78 \pm 0.6	106					
	std	7.0 \pm 0.8	6.4 \pm 0.6	109					

5.2. Почвени карактеристики

Главните карактеристики на испитуваните почви се дадени во Табела 7. Содржината на ОМ, во различните почвени матрикси, која се движеше од 0.5% до 2 %, е на ниско ниво како резултат на интензивната употреба на оваа почва и на брзата минерализација на ОМ под влијание на климатските услови. СЕС кој се движеше од 9.8 до 21.3 cmol_c/kg почва е соодвет за земјоделски површини (кои не смеат да бидат со $\text{SEC} < 10 \text{ cmol}_c/\text{kg}$). Содржината на карбонатите варираше во зависност од местото на опробување. Почвите Va(4), Va(5) и R(3) беа со повисока содржина на карбонати за разлика од почвите

Pi(6), Pi(7), J(1) и J(2) кои беа сиромашни во однос на карбонати. Високиот процент на карбонати во првите три почви веројатно потекнува од примарниот материјал карактеристичен за овој дел од Македонија. Содржината на глина варира значително од проба до проба. Највисока содржина на глина беше измерена во почвите кои потекнуваат од лозарски парцели во околината на Валандово, а почвите од околината на Раброво имаат најнизок процент на глина, тие се песокливи почви.

pH на почвата е една од главните карактеристики од кои зависи како ќе се однесуваат тешките метали во неа, Во почвените примероци од испитуваната лозарска област pH вредноста се движеше од 6,76 до 8,04. Карактеристично за алкални почви, какви што беа поголемиот број од почвите од испитуваните лозарски парцели, со зголемување на pH вредноста се зголемува капацитетот на адсорпција врз површината на почвените честички, кои стануваат силен природен адсорбент (Bozkurt, S., Monero, L., Neretnieks, I., 2000). Металите на тој начин се адсорбираат или исталожуваат во почвениот матрикс.

Табела 7. Локации на земање на проби и нивните почвени својства.

Table 7. Locations of sampling and soil properties of the tested soils.

ID	Локација/ location	КП	pH (H ₂ O)	OM(%)	CEC(cmol/kg)	CaCO ₃ (%)	глина(%)
Va (1)	Валандово (меѓу две реки)	2830/3	8,15	0,6	19,8	11,4	42
Va (2)	Валандово (непознато)	2854/2	8,03	0,5	21,3	10,8	45
Ra (3)	Раброво (нерезини)	418/1	7,52	0,8	9,8	2,1	15
J (4)	Јосифово (калково)	587/1	6,73	0,5	16,3	1,3	24
J (5)	Јосифово (под автопат)	1171/1	7,76	1,2	17,6	5,2	26
Pi (6)	Пирава (чардакли бунар)	15206/1	6,78	1	10,9	1,5	18
Pi(7)	Пирава (ракавец)	722/2	7,12	2	12,4	1,8	21

5.3. Вкупно количество

Вкупното количество (mg/kg) на металите од интерес во испитуваните почви, добиени како сума од оделните фракции, се прикажани во Табела 8. Средните вредности на елементите и нивните максимални вредности ја следат секвенца: Fe > Mn > Cr > Ni > Zn > Cu > Pb > As > Cd.

Во нашата работа, беа измерени највисоки вредности за вкупното количество на Fe во сите почвени примероци, со тоа што највисоко количество беше измерено во почвениот примерок земен од лозов насад во околината на село Рабово, кој отстапува од примероци од другите лозови насади. Високите вредности за вкупното количество на железото и не за изненадување ако се земе во предвид фактот дека тој е четвртиот елемент по застапеност во земјината кора.

Елементите Zn, Ni и Cu, како и железото и манганот, се од суштинско значење за живите организми и нивните вредности се движеа од 37,58-108,91 mg/kg за цинк, од 25,06-153,61 mg/kg за никел и 20,26-89,24 mg/kg за бакар, соодветно, како и 38874-66051 mg/kg за железото и 787,59-895,26 mg/kg за манганот. Cr, As и Pb не се есенцијални елементи за растенијата и се токсични. Нивните вредности се движеа во ранг од 65,87-286,83 mg/kg за хром, од 3,87-18,43 mg/kg за арсен, и 15,91-30,22 mg/kg за олово, соодветно.

Cd генерално се однесува на човековите активности, и покрај својата ниска содржина во почвата тој е токсичен и при многу пониско количество од другите елементи. Средната вредност за Cd беше 0,24mg/kg. Според холандските стандарди (Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer 2010), доколку содржината на тешки метали во почвата е под референтните вредности, без ограничување може да се одгледуваат сите земјоделски култури. Ако содржината на тешки метали е помеѓу референтните и интервентните вредности, потребен е правилен избор на земјоделски култури, следење на содржината на достапните форми тешки метали и следење на содржината на тешки метали во растенијата. Доколку содржината на тешки метали е над интервентните вредности, таквата почва не е за земјоделско производство и е потребна ремедијација.

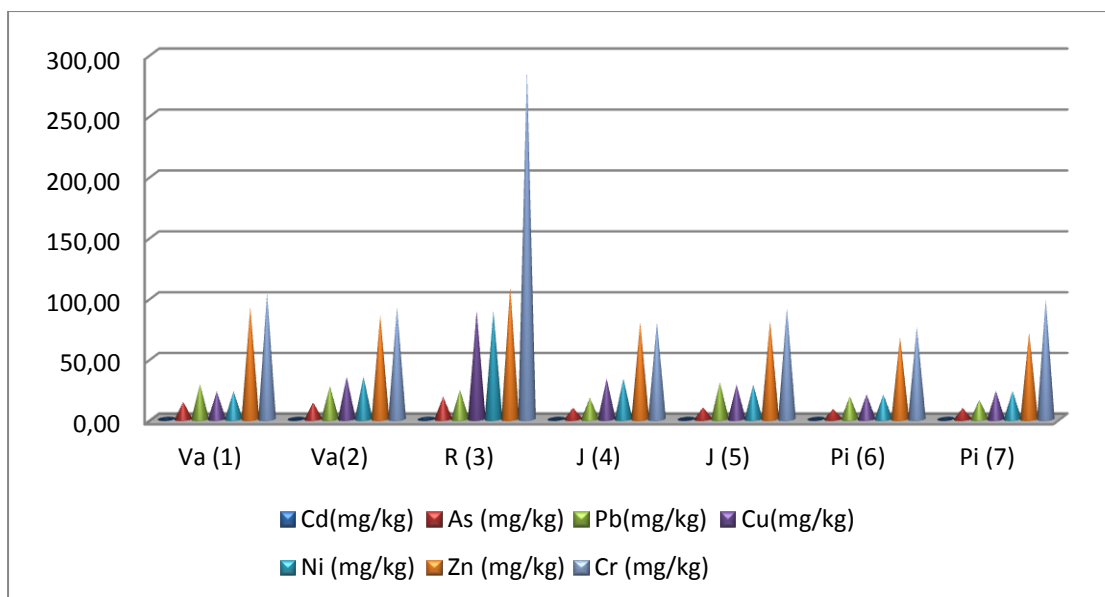
Од графиконите 1 и 2 (а, б, в, г, д, е, и е) се забележува дека определените вредности за вкупните количества на Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Cd и As во испитуваните почви не го надминува максимално дозволеното количество за соодветните метали, што значи дека природниот фон е низок и антропогената контаминација е незначителна и не постои опасност од контаминација на почвата и растенијата со овие тешки метали, освен за пробата R(3) земена од лозов насад во близина на селото Раброво.

Највисоко отстапување е забележано кај хром, никел и бакар, кои во овоа лозарска парцела ја надминуваат МДК според B.G. Con. Of Holland (табела 8).

Табела 8. Вкупни содржини на Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Cd и As и МДК според B.G Con. Of Holland.

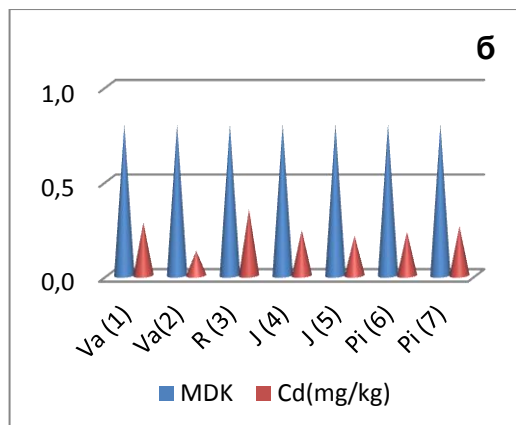
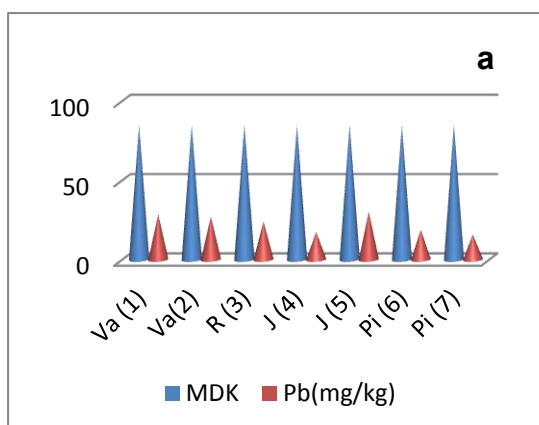
Table 8. Total content of Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Cd and As and MAC by BG Con. Of Holland.

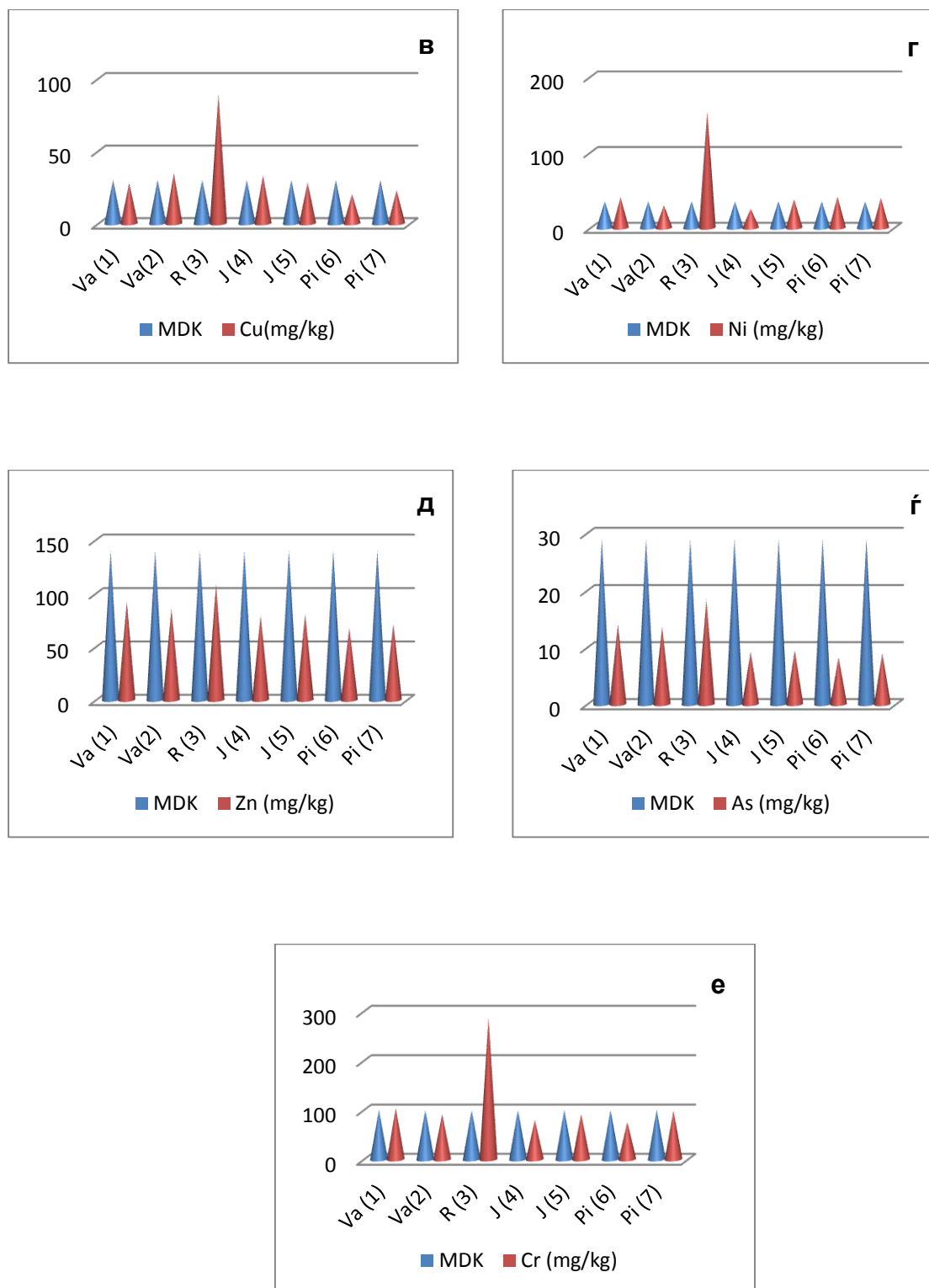
ID	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Zn (mg/kg)	As (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)
Va (1)	0,28	28,54	22,8	22,8	92,4	14,02	103,81	43511	826
Va(2)	0,13	27,11	34,9	34,9	85,59	13,59	92,2	42992	831
R (3)	0,35	24,15	89,2	89,2	108,91	18,43	286,83	66051	811
J (4)	0,24	17,5	33,2	33,2	79,6	9,22	79,98	40075	787
J (5)	0,21	30,22	28,3	28,3	81,2	9,55	91,82	40063	895
Pi (6)	0,23	18,8	20,3	20,3	67,8	8,28	75,87	38874	795
Pi (7)	0,26	15,91	23,0	23,0	71,6	9,01	98,52	39612	819
МДК B.G Con. Of Holland	0.8	85	30.0	35.0	140	29	100		
Average soil (mg/kg)	0,24	19,3	36	81	71	9,5	117		



Графикон 1. Вкупни концентрации на Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, As i Cr, во почвените примероци.

Graffic 1. Total content of Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, As and Cr in soil samples.





Графикон 2. Вкупни концентрации на Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, As и Cr во споредба со МДК (BG Con. Of Holland)

Graffic 2. Total content of Cd, Pb, Cu, Ni, Zn, As and Cr in soil samples compared with MPC (BG Con. Of Holland).

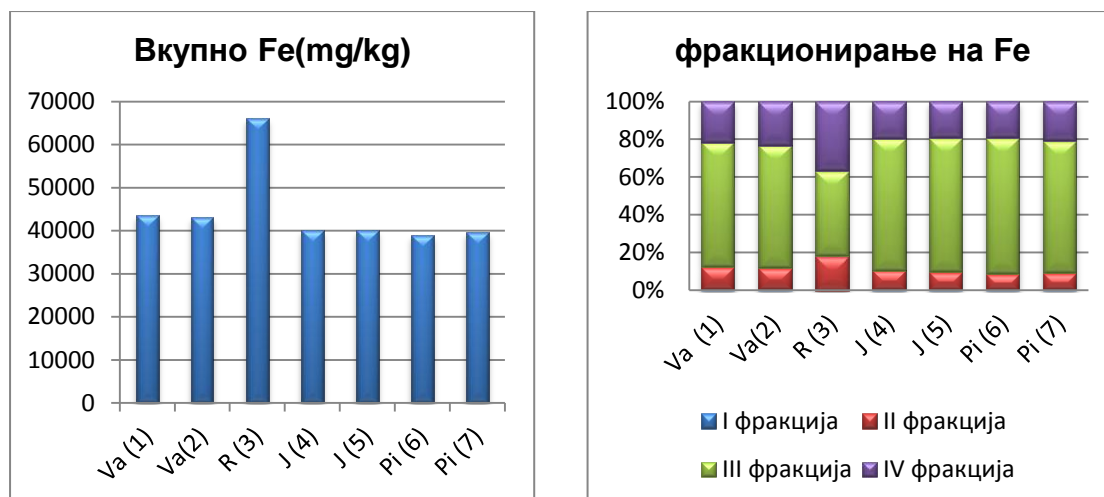
5.4. Екстракциони фракции на Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, Cd и As

Почвите се состојат од хетерогена мешавина на органски и неоргански компоненти, како и различни растворливи супстанции, помеѓу кои дистрибуцијата на металите широко варира во зависност од хемиските својства на металот и почвените карактеристики. (Soon, Y. K. Bates, T. E. 1982). Поради тоа во оваа магистерска работа основна цел беше оценување на достапноста и мобилноста на тешките метали за да се воспостават насоки за потенцијално токсични опасности во животната средина и да се разбере хемиското однесување на загадувачите во почвите.

Секвенцијалната екстракција која е користена во оваа магистерска работа е корисен метод за индиректно оценување на потенцијалната мобилност и биорасположивост на тешките метали во почвите.

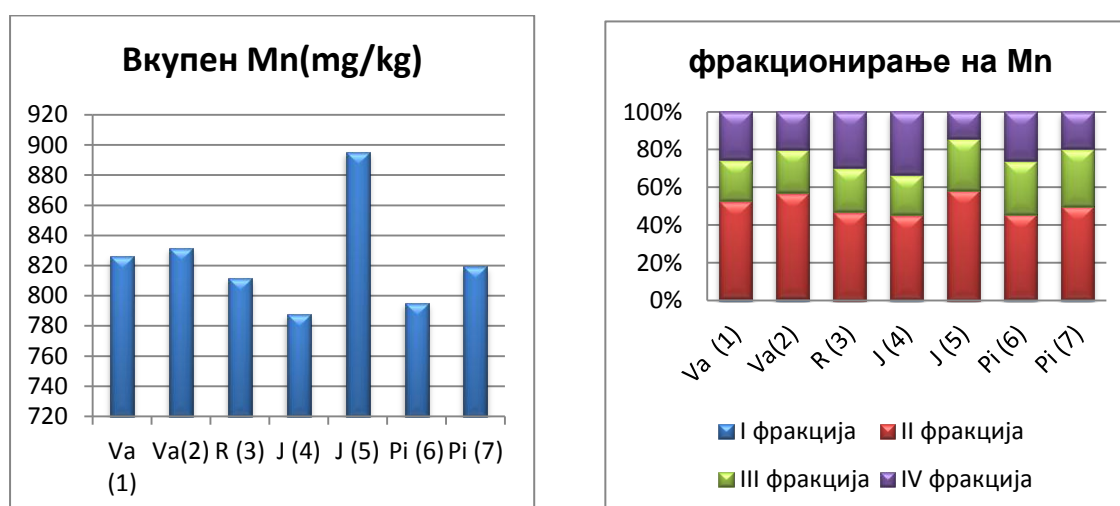
Во нашата работа, четири хемиски фракции се оперативено дефинирани од страна на екстракционата низа која ја следи насоката на намалување на растворливоста (Tessier et al, 1979; Calvet et al, 1990). Претпоставувајќи дека биорасположивоста е поврзана со растворливоста, може да се каже дека биорасположивоста се намалува во низата: фракција подложна на јонска измена и слаби киселини > Fe-Mn оксидна фракција (или подложна на редукција) > фракција подложна на оксидација > резидуална фракција (или врзана во кристалната решетка на силикатите). Оваа низа е само генерализација и нуди само квалитативни информации за биорасположивоста на металите. Па може да се претпостави дека металите во нерезидуалните фракции се повеќе биодостапни од металите поврзани со резидуалната фракција. Всушност нерезидуалниот дел (или потенцијално мобилниот дел) е збир од првите три фракции освен последната фракција.

Во табела 9 се прикажани процентните застапености на секој од металите во оделните фракции, добиени со секвенционална екстракција. Добиените резултати се прикажани и графички (графикон 3,4,5,6,7,8,9,10,11).



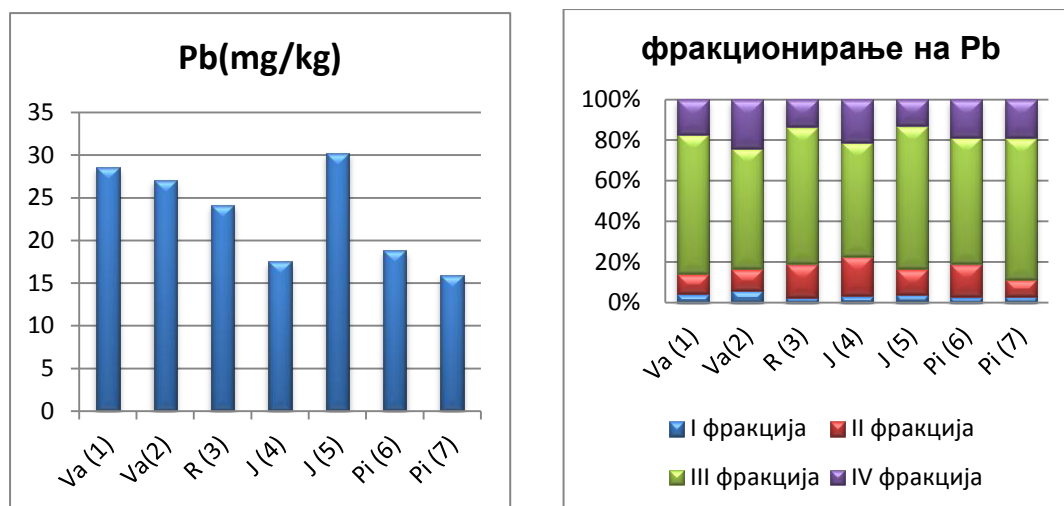
Графикон 3. Вкупна и процентна застапеност на Fe во секоја од фракциите добиени со секвенциална екстракција.

Graffic 3. Total and percent representation of Fe in each of the fractions obtained by sequential extraction



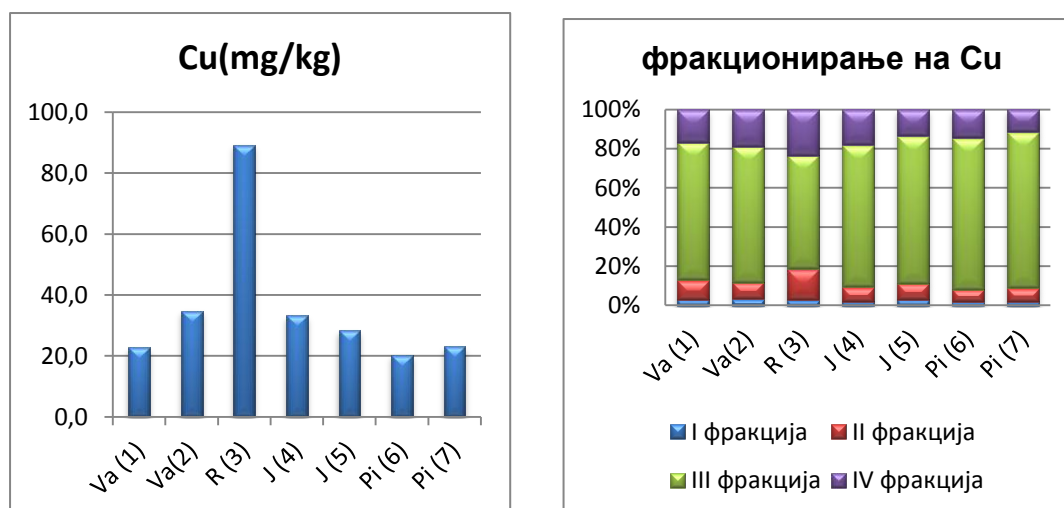
Графикон 4. Вкупна и процентна застапеност на Mn во секоја од фракциите добиени со секвенциална екстракција.

Graffic 4. Total and percent representation of Mn in each of the fractions obtained by sequential extraction



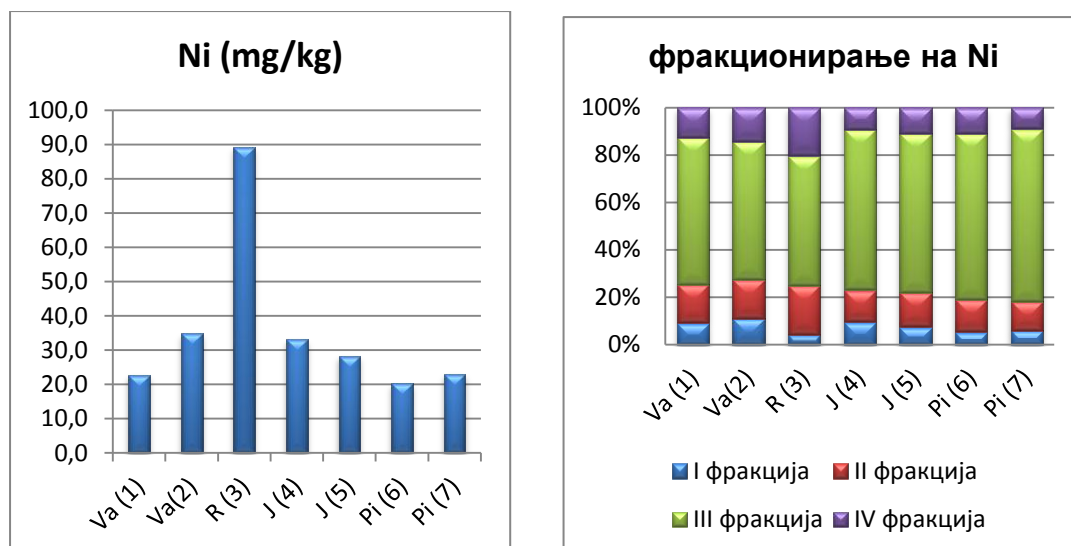
Графикон 5. Вкупна и процентна застапеност на Pb во секоја од фракциите добиени со секвенцијална екстракција.

Graffic 5. Total and percent representation of Pb in each of the fractions obtained by sequential extraction



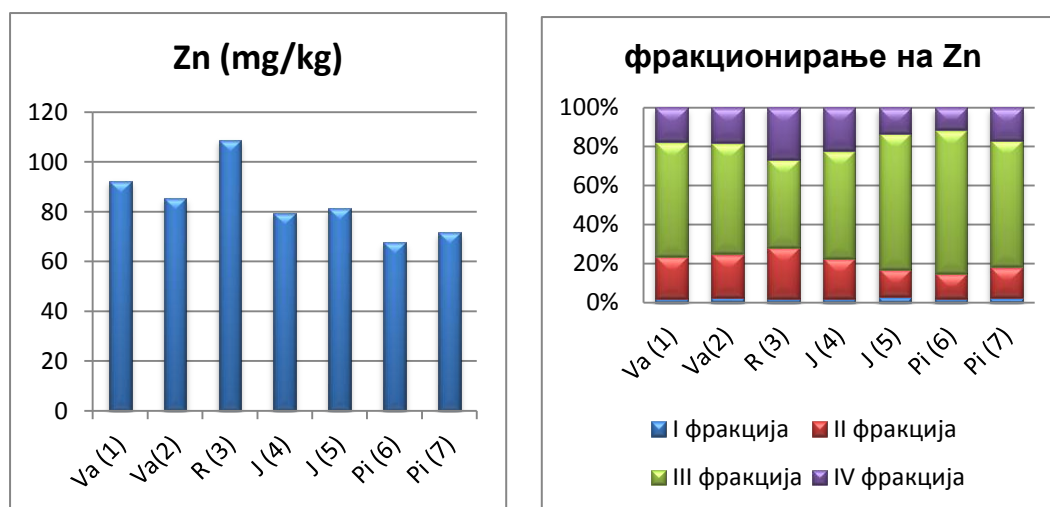
Графикон 6. Вкупна и процентна застапеност на Cu во секоја од фракциите добиени со секвенцијална екстракција.

Graffic 6. Total and percent representation of Cu in each of the fractions obtained by sequential extraction



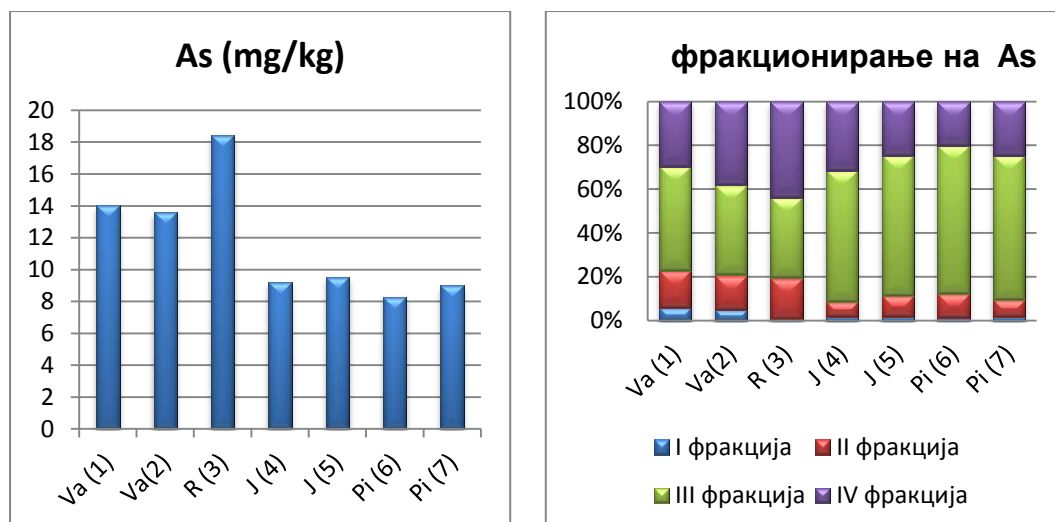
Графикон 7. Вкупна и процентна застапеност на Ni во секоја од фракциите добиени со секвенцијална екстракција.

Graffic 7. Total and percent representation of Ni in each of the fractions obtained by sequential extraction



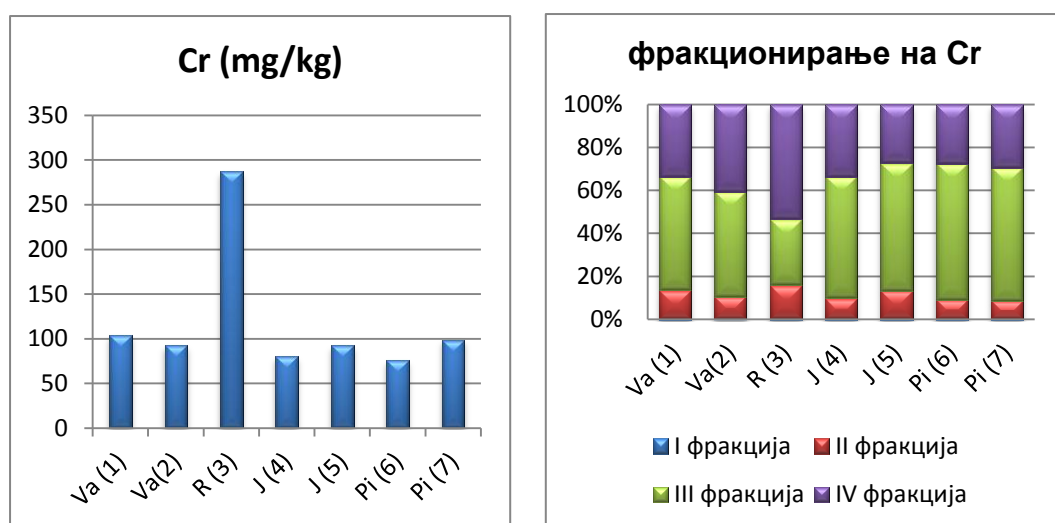
Графикон 8. Вкупна и процентна застапеност на Zn во секоја од фракциите добиени со секвенцијална екстракција.

Graffic 8. Total and percent representation of Zn in each of the fractions obtained by sequential extraction



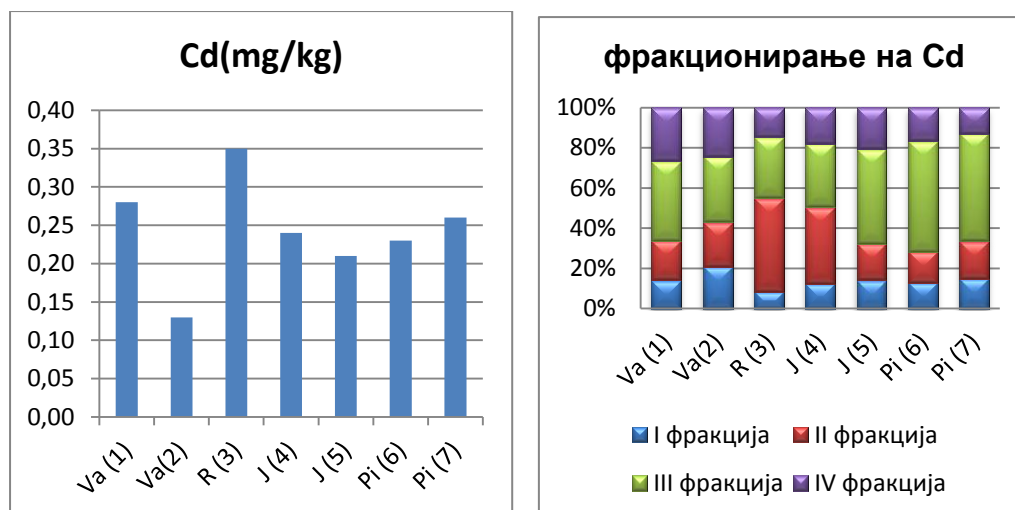
Графикон 9. Вкупна и процентна застапеност на As во секоја од фракциите добиени со секвенцијална екстракција.

Graffic 9. Total and percent representation of As in each of the fractions obtained by sequential extraction



Графикон 10. Вкупна и процентна застапеност на Cr во секоја од фракциите добиени со секвенцијална екстракција.

Graffic 10. Total and percent representation of Cr in each of the fractions obtained by sequential extraction



Графикон 11. Вкупна и процентна застапеност на Cd во секоја од фракциите добиени со секвенцијална екстракција.

Graffic 11. Total and percent representation of Cd in each of the fractions obtained by sequential extraction

Железо (Fe). Железото е веројатно најраспространет елемент во светот. Железото во почвата може да се сретне во вид на оксиди, силикати, сулфиди (пирит) и карбонати. Железото е присутно во многу основни минерали. Растворливоста на железото во почвите во голема мера е контролирано од страна на растворливоста на Fe-оксидите и хидроксидите. Вкупното неорганско железо во почвениот раствор варира со почвената pH вредност и го достигнува својот минимум во опсег на pH вредност 6,5-8.

Секвенцата на железото, како и за повеќето други метали, ја следеше низата: оксидациона фракција > резидуална фракција > редукциона фракција > фракција растворлива со слаби киселини. Делот од железото екстрахиран од резидуалната фракција која ги содржи силикатните и некои минерални кристални форми на железото е недостапна до растенијата. Во оваа фаза највисок процент од железото беше забележано во почвениот примерок од лозов насад земен од околината на Раброво, што укажува на природно збогатување на почвата со овој метал, кој понатаму ќе ни служи како референтен елемент за детектирање на потеклото и на другите елементи.

Највисок процент од вкупното железо беше измерено во оксидационата фаза, како и за повеќето останати метали. Причината за ова се педогенетските процеси, предизвикани од долгогодишното обработување на овие земјоделски почви (орање, ѓубрење итн.) кои довеле до прераспределба на тешките метали во хумусно-акумулативниот дел од почвата како резултат на нивна биолошка акумулација. Всушност при овие педогенетски процеси повеќето метали како и железото формираат комплекси со органските материи во почвата, кои се стабилни при високи рН вредности. Освен овие форми во оксидационата фракција голем удел имаат и сулфидните форми на железото кои се образуваат при редукциони услови од железно оксидните форми, а можат да се мобилизираат во животната средина при оксидациони услови и во кисела средина.

Железото во лесно достапната фракција, која ги содржи формите кои што се исталожени како карбонати или фосфати или пак се лесно адсорбирани на површината на почвените честички, беше застапено со многу мал дел, што укажува на негова слаба почвена активност во овие почви. Веројатно предизвикана од високата рН вредност во нив.

Бакар (Cu). Бакарот е биоген елемент, кој во мали концентрации учествува во метаболичките процеси, во поодделни ензими и цели ензимски системи врзани за оксидо-редукциските реакции во живите клетки. Во педосферата содржината на бакарот варира од 0,5 до 100 mg/kg почва. Во тешките глинести почви, обично го има во поголемо количество во споредба со лесните песокливи почви. Во еколошки активна форма варира од 0,2-20 mg/kg сува почва. Во алувијалните почви во Македонија варира од 3,0-13,0 mg/kg, додека во делувијалните од 1,9-13,2 mg/kg сува почва (Савиќ, Б., Жекиќ, М. 1970).

Во нашите испитувања фракционирањето на бакарот се одвиваше по следниот редослед: органска фракција (71,8 %) > резидуална фракција (16,7 %) > Fe-Mn фракција (8,9%) > фракција растворлива во слаби киселини и јонска измена (2,6 %), прикажано на графикон 6.

Овие резултати укажуваат на тоа дека однесувањето на бакарот е силно одреден од содржината на органската материја, како и од содржината на Fe, Al, Mn и глина во испитуваните почви. Ниската застапеност на бакарот во првата фракција укажува на неговата слаба мобилност во сите почви, па и во почвениот примерок каде што беше детектирана повисока вкупна концентрација на бакар. Високиот процент на бакарот во последните три фракции, укажува на тоа дека поголемиот дел од бакарот е врзан со силни хемиски врски во структурата на Fe-Mn оксиди и во внатрешната структура на алумино соликатните минерали и глините или пак гради хелатирачки комплекси со органската материја, кои се сметаат за достапни до растенијата и животната средина. Помал дел од бакарот е исталожен како карбонат или фосфат и може да стане достапен при промени на pH на средината.

Ниската процентна застапеност на бакарот во првата фракција укажува на тоа дека овие почви моментално не се под влијание на антропогени загадуваши (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). Ова е потврдено и со нисок коефициент на корелација помеѓу вкупниот бакар и делот екстрахиран во првата фракција ($R^2=0,260$).

Почвениот примерок од околината на Раброво, во кој беше измерена највисока вкупна концентрација на бакар не беше проследен со зголемување на лесно достапната фракција, туку со зголемена процентна застапеност во резидуалната фракција. Ова заедно со високата значајна линеарна поврзаност со железото укажува на природно збогатување на бакарот во лозовите насади од околината на Раброво.

Мобилизација на бакар може да се случи при неконтролирано додавање на ѓубрива кои содржат висок процент на органска материја, која може да ја намали pH вредноста на почвата. Карбонатните почви, какви што се тие од околината на Валандово се заштитени од мобилизација на тешките метали, како резултат на фактот дека карбонатите делуваат како пуфери во почвениот раствор. Но од друга страна ова може да предизвика дефицит на бакар во исхраната на растенијата, како резултат на намалување на растворениот и биодостапниот бакар.

Цинк (Zn): Цинкот спаѓа во групата на метали кои имаат биогена функција. Се јавува во сите растителни органи во количество од 2-200 mg/kg сува маса, а ретко и повеќе (Gračanin, M., Ilijanić, Lj. 1977). Има многу значајна улога во бројни ензимски системи, активатор е на алдолазата, енолазата, хексокиназата и тн. Дефициенција од цинк во почвата на европскиот континент е ретка појава, но во природни услови, со мали исклучоци, не е позната токсична концентрација за растенијата. Заболениите растенија близу рудници содржеле 2400mg Zn на kg сува материја (Gračanin-Ilijanić 1977). Во делувијалните почви во Македонија, Савиќ и Јекиќ (1970) нашле 0,43-2,15 mg/kg цинк. Нормалната содржина на цинк во не загадени почви варира од 25-65 mg/kg сува почва.

Во нашите испитувања, цинкот беше еден од најзастапените елементи во испитуваните почви под лозови насади, со просечна концентрација од 83,8 mg/kg. Фракционирањето на цинкот се одвиваше по следниот редослед: органска фракција (60,7 %) > резидуална фракција (18,2%) > Fe-Mn фракција (19,2%) > лесно достапна фракција (2,2%) (слика10). Цинкот покажа највисока хетерогеност во однос на дистрибуцијата во оделните фракции, но и покрај тоа како и повеќето метали најголемиот дел од цинкот се најде во последните три фракции, кои го претставуваат инертниот дел. Цинкот покажа голем афинитет кон Fe-Mn оксидната фракција (18,2%). Задржувањето на Zn во Fe-Mn оксидниот дел е објаснето со висока константа на стабилност на Zn-оксидите и способноста на Zn-от да го замени Mn-от во оксидите и хидроксидите (Ma, L.Q., Tan, F., Harris, W.G., 1997), и тоа повисок процент беше забележан во пескливите почви во однос на глинестите. Со оглед на релативно ниското ниво на Zn во лесно растворливиот дел од овие почви, токсични ефекти веројатно не се очекуваат, освен ако не се случат некои значајни нарушувања во pH на почвата или забрзано распаѓање на органската материја предизвикани од некој природен или антропоген фактор.

Никел (Ni). Во сите почви, највисок процент од никелот е сконцентриран во оксидациониот дел (64,6 %). Во оваа фракција се вклучени хелатните форми на никел со органската материја, но поголем процент веројатно им припаѓа на сулфидите на никелот, кои можат да се разложат во оксидациони кисели средини (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). Втор главен задржувач на никел во почвената средина, со просечен придонес 15,4% од вкупниот никел во

лозовите насади е Fe-Mn оксидната фракција . Адсорпцијата на никелот на површината на Fe-Mn оксидите обично се случува преку замени на Mn со двовалентен никел, или таложење на никелот со манганот и железото во форма на хидроксиди кое што обично се случува при високи pH вредности на почвата (Kabata-Pendias и Pendias, 1992). Значаен дел од никелот беше екстрахиран и во резидуалната фракција, околу 12,5 % од вкупната концентрација. (Табела 5). Во почвата во која што беше определена повисока концентрација на никел во однос на другите почви, е забележан пораст на процентната застапеност на никелот во резидуалниот дел и во Fe-Mn оксидниот дел. Високата корелација на никелот со железото и покачувањето на процентната застапеност на никелот во резидуалниот дел и во Fe-Mn оксидниот дел укажуваат на тоа дека дека никелот во оваа област веројатно потекнува од примарниот материјал, серпентинитот и тоа најповеќе во форма на никел ферит (Ni_2Fe и Ni_3Fe) или пак е цврсто врзан во кристалната решетка на феросиликатите.

И покрај малите количини на никел содржани во првата фракција сепак тој покажа највисок процент на застапеност во однос на другите метали, веднаш по кадмиумот, што укажува на тоа дека никелот во споредба со другите испитувани метали е еден од помобилните елементи (графикон 7). Високата корелација на делот од вкупниот никел во првата фракција со СЕС и содржината на глина (табела 23) во почвите, значи дека во почви со повисока содржина на глина и повисок јоно-изменувачки капацитет, има повисока содржина на лесно достапен никел.

Мобилноста и биодостапниот потенцијал на овој метал во иднина треба да бидат од посебен интерес во истржувањата поврзани со почвата, особено ако почвената pH вредност се намали значително или O.M.-Ni комплексите се изложат на оксидациони услови.

Кадмиум (Cd). Вкупната концентрација на кадмиумот во испитуваните почвите е далеку пониска во однос на другите метали, со средна вредност од 0,34 mg/kg. Највисок дел од вкупниот Cd е екстрахиран од Fe-Mn-оксидната фракција (25,5%) и органскиот дел (41,4%), (Табела 16).

Дистрибуцијата на кадмиумот ја следи низата: Fe-Mn-оксид = органска фракција >резидуален дел>фракција подложна на слаби киселини и јонска измена.

Во однос на останатите метали кои што беа разгледувани Cd во првата фракција, која што се смета за потенцијално достапна до растенијата и животната средина, е застапен со највисок процент (графикон 11). Ова укажува на тоа дека кадмиумот има висок потенцијал на мобилност во почвите и ако се појави во високи концентрации може да преставува сериозна закана за природата. Во нашиот случај, вкупната концентрација на кадмиум во испитуваните почви е значително пониска од најниско прифатеното токсично ниво од 0,8 мг/кг, што укажува на ниски ризици на токсичност во животната средина.(Kabbata-Pendias и Pendias, 1972).

Хром (Cr).Хромот е елемент со највисока вкупна концентрација скоро во сите почви. Тој ја следи секвенцата: органска фракција> резидуална фракција >Fe-Mn оксидна фракција>фракција подложна на слаби киселини и јонска измена. Најчести и најстабилни форми на хром во кои тој обично се среќава во природата се Cr (III) и Cr (VI) (Lindsay, W.L. 1979). Вториот од нив постои во анјонска форма, и затоа е полесно да се извлечи од почвените матрикси и е повеќе токсичен од Cr (III), кој покажува повисока тенденција за исталожување и има поголем афинитет за задржување од страна на почвената матрица (Alloway, B.J. 1995). Во почвите од интерес, Cr беше пронајден во највисоките концентрации во резидуалната и органската фракција (графикон 10). Во природните почвени средини, тој е присутен како структурна нечистотија во различни алумино-силикатни минерали, или хромит, и како таков е достапен за животната средина (Kabata-Pendias и Pendias, 1992), овде треба да се бара причината за високиот процент на хром во резидуалниот дел. Високиот процент на хромот во оксидационата фракција веројатно се должи на нејзиниот силен хелатирачки капацитет, и улогата на органска материја како електрон донатор во редукцијата на Cr(VI) до Cr (III) (Kabata-Pendias и Pendias, 1992). Fe-Mn-оксидната фракција беше трета по процентна застапеност од вкупното количество на хром. Хроматите лесно се адсорбираат на површината на железо-манганските оксиди при повисоки рН вредност, додека тровалентниот хром има тенденција да исталожува со железо или алуминиум

хидроксидите, бидејќи неговата јонска големина и геохемиските својства се многу слични на оние на Fe(III) и Al(III) (Kabata и Pendias, 1992).

Многу мали количини на Cr беа пронајдени во првата фракција. Ова и не е за изненадување ако се земе во предвид pH вредноста на почвените примероци (6,73-8,15), при која Cr^{3+} лесно исталожува (McGrath, S.P. and Segarra, J. 1992), додека карбонатните минерали беа отсутни во повеќето од почвените примероци. Високиот процент на застапеност на хром во органската фракција може да предизвика загриженост за неговата биорасположивост и токсичност, особено во услови на нејзино забрзано распаѓање.

Арсен (As). Адсорпција/десорпција на арсен во почвата е динамички и сложен процес кој е под влијание на различни фактори, како што се концентрација, хемиски форми, јонска сила, содржина на почвениот раствор, pH на почвата, и можеби најважно составот на почвата (органиски и неорганиски составни делови).

. Дистрибуцијата на арсенот ја следи секвенцата: фракција подложна на оксидација (63,5%)>резидуална фракција (24%) > фракција подложна на редукција (9,9%)>фракција подложна на слаби киселини и јонска измена (2,5%).

Тој обично се наоѓа во анјонска форма во почвениот комплексен систем, и поради тоа има најголем афинитет за врзување со металните (посебно Fe) во почвата (Smith, E., Naidu, R., and Alston, A. M. 1998).

Во нашите истражувања арсенот покажа најголем афинитет кон оксидационата фракција, каде што најголем дел од него е врзан со железото во форма на сулфиди, или образува комплекси со органската материја во почвениот раствор, кои лесно можат да се разложат при оксидациони услови. (Kabata-Pendias and Pendias, 1992).

Тој има слични хемиски особини со фосфорот и лесно може да го замени при неговата адсорпција од страна на растенијата. Затоа арсенот се смета за еден од помобилните токсични металоиди во почвите. Во испитуваните почви мобилноста на арсенот е релативно ниска, особено во почвениот примерок во кој што е забележано нависока вкупна концентрација на арсен, што е уште

еден доказ за природното потекло на арсенот во овие почви, од кој поголемиот дел е фракциониран во резидуалниот дел, кој што останува недостапен за животната средина за подолг временски период. Причина за ниската застапеност на арсенот во првата фракција во оваа почва може да биде и самата текстура на почвата, станува збор за песклива почва која има слаб капацитет за задржување на металите, па може да дојде до мобилизација на металите во пониските слоеви на почвата па дури и до подземните води. Оваа проблематика пи требало да биде предмет на истражување во иднина.

Олово (Pb). Како и останатите метали и кај оловот, најголем дел од вкупната концентрација беше екстрахиран од фракција подложена на оксидација (56,1%). Причината за ова, како кај оловото така и кај другите метали, веројатно е фактот дека "тешки" метали подобро се екстрахираат со растворувачи кои содржат кислород, како што е водородниот пероксид (Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979).

Оловото постои претежно како Pb^{2+} во животната средина, но кога оксидира до Pb^{4+} може да биде инкорпориран во минералите од кои е составена глината и Fe-Mn оксидните структури (Kabata-Pendias и Pendias, 1992). Причината за ниската застапеност на оловото во Fe-Mn оксидниот дел се условите кои владеат во почвата во моментот кога се земени примероците. Доминантната улога на органската и сулфидната фракција во однос на останатите фракции сугерира дека во почвата владеат редукциони услови, од кои тешките метали можат да се извлечат само при оксидациони услови и кисела средина.

Во првата фракција, во која беа екстрахиран делот од вкупното олово кој што е адсприран на површината на почвените честички или е исталожен со карбонати и фосфати, застапеноста на оловото се движеше од 2,3 % во почвениот примеро R(3), до 5,9% во почвениот примерок Va(2). Почвените примероци кои имаа повисок процент на глина во својот состав, покажаа повисок процент на застапеност на оловото во првата фракција.

Манган (Mn). Највисок процент од манганот беше екстрахиран од фракцијата која беше подложена на редукција. Ова не е за изненадување ако се земе во предвид фактот дека најголем дел од оваа фракција е составена од Fe-Mn оксиди и хидроксиди.

5.5. Корелација помеѓу определените параметри во почвата

За да се определи корелацијата помеѓу самите метали и почвените својства, извршена е статистичка обработка на сите параметри со помош на Pearson корелациона матрица (табела 18,19,20,21,22,23,24,25).

Помеѓу почвените параметри висока позитивна корелација е определена помеѓу содржината на карбонати и pH вредноста на почвата ($R^2=0,891$), и помеѓу содржината на глина и CEC на почвите ($R^2=0,932$).

Резултатите покажаа дека кај повеќето елементи постои висока линеарна зависност со железото (за никел $R^2=0,94$; за хром $R^2=0,98$; за бакар $R^2=0,94$; за цинк $R^2=0,78$; и за арсен $R^2=0,76$), освен кај оловото каде беше констатирано низок степен на линеарност ($R^2=0,24$).

Содржината на железо во почвите не се менува поради своите високи нивоа во Земјината кора, освен ако не постои некој голем извор на загадување околу одредена животната средина, затоа железо е избрано како референтен елемент, во однос на кој може да се детектира некоја аномалија (загадување) кај елементите во траги.

Високата линеарна зависност на Cu, Ni, Cr, Zn и As може да послужи како доказ за природното потекло на овие метали во испитуваните почви, поткрепен со резултатите добиени од секвенционалната екстракција.

Уште еден доказ за нисок антропоген влез во овие почви е ниската и незначајна корелација помеѓу вкупните количества на металите и делот екстрахиран во првата фракција, кој е најдобар показател за антропогено загадување.

6. ЗАКЛУЧОК

Од добиените податоци при секвенционалната екстракција се забележува дека најголем процент од тешките метали се наоѓа во оксидационата фракција. Ова значи дека со педогенетски процеси дошло до прераспределба на тешките метали во хумусно-акумулативниот дел од почвата како резултат на нивна биолошка акумулација.

Добиените ниски вредности за вкупната и лесно достапниот дел од тешките метали во скоро сите почви кои што беа анализирани укажуваат на ниска стапка на мобилизација на металите, односно укажува на фактот дека поголем дел од металите се наоѓа во неактивна форма во почвата. При висока рН вредност, металите имаат тенденција да се таложат, што ја прави нивната мобилност речиси невозможна.

И серпентинските почви од околината на Раброво кои покажаа повисоки концентрации за Cr и Ni, кои беа над максимално дозволената концентрација, како и Cu и Zn во нешто помала концентрација, покажаа ниски вредности за лесно достапните фракции. Овие ниски вредности укажуваат на тоа дека тие се најверојатно силно абсорбирани во почвените честички.

Ниските вредности за лесно достапните фракции на тешките метали во овие лозарски почви укажува на тоа дека Cr, Ni, Cu, Ar, Zn, Pb и Cd (поради ниското вкупно количество) имаат нисок ризик на токсичност врз лозовите насади во овие почви. Голема улога врз ваквото однесување на тешките метали во овие почви имаат и нивните физичко хемиски карактеристики. Висока рН вредност, прикладен јоноизменувачки капацитет за земјоделски почви, ниска содржина на органска материја и самата текстура на почвата. Но исто така треба да се земе во предвид и тоа дека земањето на почвените примероци е извршено на почетокот на месец Март, на крајот од зимата, кога почвата подолго време е покриена со снежна покривка. Поради што највероватно во неа владееле редукциони услови кои овозможиле поголем дел од нерезидуалните форми да се концентрираат во оксидационата фракција врзани или за органската

материја или исталожени како сулфиди, кои после прлетното орање можат да се оксидираат и да преминат во почвениот раствор.

Значи, треба да се има во предвид дека ниската мобилност на металите не значи и ниска биодостапност, особено ако се има во предвид високата процентна застапеност на металите во оксидационата фракција. Затоа во иднина нашето истражување треба да се насочи токму кон оваа фракција и да се разгледува од аспект на потенцијално достапна фракција. За таа цел ќе треба да се користат екстракциони растворувачи, како што е ЕДТА на пример, кои што имаат способност да ги екстрахираат токму оние хелатни форми на металите со органската материја во почвата кои се директно достапни до растенијата. Всушност треба да се изнајдат соодветни екстракциони реагенси кои што ќе обезбедат исти или приближно исти амбиентални услови како и кореновиот систем на растението за да се определат што поточно овие биодостапни форми на металите.

7. ПРИЛОГ

Табела 9. Концентрација на железо (Fe) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 9. Concentration of iron (Fe) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
Fe(mg/kg)							
I фракција	5,21	5,62	3,73	6,36	4,21	3,93	3,22
II фракција	5351,9	5030,14	12021,3	4207,93	3886,15	3343,18	4159,34
III фракција	28717	27945,3	29723	28052,9	28448	27989,4	27728,9
IV фракција	9442	10017,3	24306,8	7814,72	7732,24	7541,6	8279,06
сума	43511	42992,73	66051,06	40075,51	40063,37	38874,23	39612,75
Fe(%)							
I фракција	0,01	0,01	ND	0,02	0,01	0,01	0,01
II фракција	12,3	11,7	18,2	10,5	9,7	8,6	9,1
III фракција	66	65	45	70	71	72	70
IV фракција	21,7	23,3	36,8	19,5	19,3	19,4	20,9

Табела 10. Концентрација на манган (Mn) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 10. Concentration of manganese (Mn) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
Mn(mg/kg)							
I фракција	8,79	9,10	0,97	3,23	1,23	2,12	2,58
II фракција	427,14	463,97	379,92	352,8	522,83	361,82	405,62
III фракција	180,94	192,08	190,77	168,52	245,3	224,25	250,74
IV фракција	209,03	166,3	240,29	263,03	126,23	206,76	160,61
сума	826,2	831,45	811,81	787,50	895,26	795,22	819,43
Mn(%)							
I фракција	1,1	1,1	0,1	0,4	0,1	0,3	0,3
II фракција	51,7	55,8	46,8	44,8	58,4	45,5	49,5
III фракција	21,9	23,1	23,5	21,4	27,4	28,2	30,6
IV фракција	25,3	20	29,6	33,4	14,1	26,0	19,6

Табела 11. Концентрација на никел (Ni) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 11. Concentration of nickel (Ni) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
Ni (mg/kg)							
I фракција	2,05	3,27	6,45	2,38	2,79	1,07	1,36
II фракција	3,75	4,87	31,95	3,39	5,47	2,79	2,86
III фракција	14,13	17,31	83,87	16,94	25,37	14,22	16,71
IV фракција	2,87	4,28	31,33	2,35	4,07	2,19	2,09
сума	22,80	29,74	153,61	25,06	37,70	20,27	23,02
Ni(%)							
I фракција	9	11,0	4,2	9,5	7,4	5,3	5,9
II фракција	16,4	16,4	20,8	13,5	14,5	13,7	12,4
III фракција	62	58,2	54,6	67,6	67,3	70,2	72,6
IV фракција	12,6	14,4	20,4	9,4	10,8	10,8	9,1

Табела 12. Концентрација на бакар (Cu) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 12. Concentration of copper (Cu) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi(6)	Pi (7)
Cu (mg/kg)							
I фракција	0,87	1,12	2,49	0,71	0,86	0,36	0,46
II фракција	2,72	2,97	14,12	2,42	2,29	1,27	1,57
III фракција	19,54	24,16	51,75	24,05	21,35	15,69	18,32
IV фракција	4,67	6,62	20,88	6,05	3,82	2,95	2,67
сума	27,80	34,87	89,24	33,23	28,32	20,27	23,02
Cu (%)							
I фракција	3,1	3,2	2,8	2,1	3	1,8	2
II фракција	9,8	8,5	15,8	7,3	8,1	6,2	6,8
III фракција	70,3	69,3	58	72,4	75,4	77,4	79,6
IV фракција	16,8	19	23,4	18,2	13,5	14,6	11,6

Табела 13. Концентрација на цинк (Zn) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 13. Concentration of zinc (Zn) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
Zn (mg/kg)							
I фракција	1,94	2,05	2,07	1,59	2,27	1,42	1,57
II фракција	20,15	19,26	28,86	16,23	11,61	8,61	11,46
III фракција	54,79	48,61	49,55	44,01	56,43	49,92	46,54
IV фракција	16,44	15,66	29,51	17,77	10,89	7,86	12,03
сума	92,4	85,59	108,91	79,6	81,2	67,82	71,6
Zn (%)							
I фракција	2,1	2,4	1,9	2	2,8	2,1	2,2
II фракција	21,8	22,5	26,5	20,4	14,3	12,7	16
III фракција	59,3	56,8	45,5	55,3	69,5	73,6	65
IV фракција	17,8	18,3	27,1	22,3	13,4	11,6	16,8

Табела 14. Концентрација на арсен (As) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 14. Concentration of arsenic (As) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
As (mg/kg)							
I фракција	0,83	0,72	0,12	0,17	0,19	0,08	0,15
II фракција	2,38	2,10	3,46	0,68	0,96	0,91	0,71
III фракција	6,66	5,58	6,78	5,70	6,36	5,57	5,93
IV фракција	4,15	5,19	8,05	3,01	3,45	1,67	2,22
сума	14,02	13,59	18,43	9,55	9,22	8,28	9,01
As(%)							
I фракција	5,9	5,2	0,7	1,7	2	1,5	1,7
II фракција	17	15,5	18,8	7	10,4	11	7,9
III фракција	47,5	41,1	36,8	59,7	69	67,3	65,8
IV фракција	29,6	38,2	43,7	31,6	26,6	20,2	24,6

Табела 15. Концентрација на хром (Cr) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 15. Concentration of chrome (Cr) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
Cr(mg/kg)							
I фракција	0,10	0,18	1,43	0,09	0,18	0,07	0,20
II фракција	12,66	7,92	44,45	7,83	12,21	6,90	8,47
III фракција	49,30	37,06	88,05	45,59	54,55	48,10	60,98
IV фракција	31,35	30,61	152,88	27,19	24,97	20,78	28,86
сума	103,81	92,20	286,83	79,98	91,82	75,87	98,52
Cr(%)							
I фракција	0,1	0,2	0,5	0,2	0,1	0,1	0,2
II фракција	12,2	8,6	15,5	9,8	13,3	9,1	8,6
III фракција	47,5	40,2	30,7	57	59,4	63,4	61,9
IV фракција	30,2	33,2	53,3	34	27,2	27,4	29,3

Табела 16. Концентрација на кадмиум (Cd) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 16. Concentration of cadmium (Cd) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
Cd (mg/kg)							
I фракција	0,039	0,049	0,03	0,03	0,03	0,029	0,039
II фракција	0,055	0,054	0,162	0,091	0,037	0,035	0,048
III фракција	0,112	0,078	0,105	0,091	0,099	0,126	0,139
IV фракција	0,074	0,059	0,051	0,043	0,043	0,038	0,033
сума	0,28	0,24	0,35	0,24	0,21	0,23	0,26
Cd (%)							
I фракција	14,2	20,8	8,6	12,5	14,3	13	15
II фракција	19,7	22,1	46,5	38	18	15,4	18,5
III фракција	39,5	32,8	30,2	31,5	47,2	55	53,6
IV фракција	26,6	24,3	14,7	18	20,5	16,6	12,9

Табела 17. Концентрација на олово (Pb) измерена во секоја од фракциите изразени во mg/kg и во процент.

Table 17. Concentration of lead (Pb) in various fractions extracted, expressed in mg / kg and percentage.

	Va (1)	Va(2)	R (3)	J (4)	J (5)	Pi (6)	Pi (7)
Pb (mg/kg)							
I frakcija	1,21	1,59	0,55	0,57	1,08	0,48	0,46
II frakcija	5,62	5,5	3,69	3,27	8,22	2,85	2,84
III frakcija	16,41	12,95	15,09	9,85	16,07	10,97	9,02
IV frakcija	4,86	4,61	3,04	3,79	3,08	3,29	2,87
suma	28,54	27,11	24,15	17,5	30,22	18,8	15,91
Pb (%)							
I frakcija	4,2	5,9	2,3	3,3	3,6	2,5	2,9
II frakcija	19,7	20,3	15,3	18,7	27,2	15,2	17,9
III frakcija	57,5	47,8	62,5	56,3	53,2	58,4	56,7
IV frakcija	17	23,5	12,6	21,7	12,6	17,5	18,1

Табела 18. Pearson корелациона матрица помеѓу вкупната концентрација на металите

Table 18. Pearson correlation matrix between total metal concentration

	Cd(вк)	Pb(вк)	Cu(вк)	Ni (вк)	Zn (вк)	As (вк)	Cr(вк)	Fe(вк)	Mn(вк)
Cd(вк)	1,000	-0,441	0,573	0,573	0,522	0,444	0,716	0,684	-0,282
Pb(вк)	-0,441	1,000	0,334	0,334	0,440	0,409	0,192	0,241	0,624
Cu(вк)	0,573	0,334	1,000	1,000	0,835	0,808	0,962	0,972	-0,121
Ni (вк)	0,573	0,334	1,000	1,000	0,835	0,808	0,962	0,972	-0,121
Zn (вк)	0,522	0,440	0,835	0,835	1,000	0,958	0,842	0,885	0,072
As (вк)	0,444	0,409	0,808	0,808	0,958	1,000	0,834	0,874	-0,019
Cr(вк)	0,716	0,192	0,962	0,962	0,842	0,834	1,000	0,994	-0,092
Fe(вк)	0,684	0,241	0,972	0,972	0,885	0,874	0,994	1,000	-0,107
Mn(вк)	-0,282	0,624	-0,121	-0,121	0,072	-0,019	-0,092	-0,107	1,000

Табела 19. Pearson корелациона матрица помеѓу почвените параметри

Табела 19. Pearson correlation matrix between soil parameters

	pH	OM(%)	EC(cmol/kCaCO3(%)	глина(%)	
pH	1,000	-0,267	0,654	0,891	0,740
OM(%)	-0,267	1,000	-0,458	-0,436	-0,458
CEC(cmol/	0,654	-0,458	1,000	0,844	0,932
CaCO3(%)	0,891	-0,436	0,844	1,000	0,951
глина(%)	0,740	-0,458	0,932	0,951	1,000

Табела 20. Pearson корелациона матрица помеѓу екстракционите форми на Cu и почвените параметри.

Табела 20. Pearson correlation matrix between extractable forms of Cu and soil parameters

	I frakcija	II frakcija	III frakcija	IV frakcija
Cu(вк)	0,260	0,927	-0,903	0,829
pH	0,951	0,380	-0,369	0,212
OM(%)	-0,437	-0,286	0,561	-0,713
CEC(cmol/	0,665	-0,249	0,083	-0,042
CaCO ₃ (%)	0,813	0,062	-0,158	0,114
глина(%)	0,679	-0,149	-0,009	0,039

Табела 21. Pearson корелациона матрица помеѓу екстракционите форми на Fe и почвените параметри.

Табела 21. Pearson correlation matrix between extractable forms of Fe and soil parameters

	II frakcija	III frakcija	IV frakcija	Fe(вк)
Fe(вк)	0,964	-0,989	0,987	1,000
pH	0,357	-0,267	0,217	0,199
OM(%)	-0,386	0,249	-0,173	-0,193
CEC(cmol/	-0,198	0,345	-0,416	-0,427
CaCO ₃ (%)	0,091	0,028	-0,090	-0,127
глина(%)	-0,085	0,211	-0,274	-0,323

Табела 22. Pearson корелациона матрица помеѓу екстракционите форми на Cr и почвените параметри.

Табела 22. Pearson correlation matrix between extractable forms of Cr and soil parameters

	II frakcija	III frakcija	IV frakcija	Cr(вк)
Cr(вк)	0,757	-0,770	0,948	1,000
pH	0,365	-0,553	0,065	0,157
OM(%)	-0,175	0,519	-0,280	-0,086
CEC(cmol/	-0,198	-0,091	-0,411	-0,499
CaCO ₃ (%)	-0,001	-0,377	-0,200	-0,192
глина(%)	-0,246	-0,239	-0,325	-0,394

Табела 23. Pearson корелациона матрица помеѓу екстракционите форми на Ni и почвените параметри.

Табела 23. Pearson correlation matrix between extractable forms of Ni and soil parameters

	I frakcija	II frakcija	III frakcija	IV frakcija
Ni (вк)	-0,415	0,862	-0,748	0,894
pH	0,394	0,500	-0,612	0,417
OM(%)	-0,544	-0,467	0,630	-0,377
CEC(cmol/	0,932	-0,092	-0,191	-0,201
CaCO ₃ (%)	0,677	0,252	-0,458	0,159
глина(%)	0,856	0,041	-0,313	-0,045

Табела 24. Pearson корелациона матрица помеѓу екстракционите форми на Zn и почвените параметри.

Табела 24. Pearson correlation matrix between extractable forms of Zn and soil parameters

	I frakcija	II frakcija	III frakcija	IV frakcija
Zn (вк)	-0,314	0,880	-0,843	0,781
pH	0,347	0,420	-0,237	0,046
ОМ(%)	0,165	-0,575	0,497	-0,384
СЕС(смол/	0,520	0,141	-0,003	-0,170
СаСО ₃ (%)	0,288	0,315	-0,098	-0,117
глина(%)	0,304	0,256	-0,066	-0,138

Табела 25. Pearson корелациона матрица помеѓу екстракционите форми на As и почвените параметри.

Табела 25. Pearson correlation matrix between extractable forms of As and soil parameters

	I frakcija	II frakcija	III frakcija	IV frakcija
pH	0,741	0,700	-0,550	0,415
ОМ(%)	-0,430	-0,462	0,584	-0,513
СЕС(смол/kg	0,848	0,107	-0,184	0,110
СаСО ₃ (%)	0,959	0,552	-0,471	0,235
глина(%)	0,973	0,327	-0,373	0,168
As (вк)	0,209	0,912	-0,933	0,872

Користена литература

1. Alloway, B.J. (1995). Heavy Metals in Soils. B.J. Alloway (ed.). Blackie, London, UK
2. Anderson C.R. (1989) , "An Implementation of the Fast Multipole Method Without IASSNS-AST 89/13, Institute for Advanced Study, Princeton, NJ.,
3. Bellanca, A., Hauser, S., Neri, R., and Palumbo, B. (1996). Mineralogy and geochemistry of Terra Rosa soils, western Sicily: Insights into heavy metal fractionation and mobility. Sci. Total Environ.193, 57–67.
4. Блажо Боев, Соња Лепиткова. (1989). Геохемија, Рударско-геолошки факултет, Штип.
5. Bourg, A.C.M. (1988). Metal in aquatic and terrestrial systems: Sorption, speciation, and mobilization, in Salomons W., and Forstner, U., eds., Chemistry and biology of solid waste: Berlin, Springer-Verlag, p. 3-32.
6. Bozkurt, S., Monero, L., Neretnieks, I., (2000). Long-term processes in waste deposits. Elsevier, the Science of the Total Environment, 250,101-121.
7. Elejalde, C., Romero, F., Ruiz, E., and Gomez, G. (1992). Speciation of metals in soils and mobilization by acid-base treatment. Toxicol. Environ. Chem. 37, 49–60
8. Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho,C. (2002): Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. J. Environ. Monit; 4, pp. 823–857
9. Gray, C.W., McLaren, R.G., Günther, D., Sinaj, S., (2004). An assessment of cadmium availability in cadmium contaminated soils using kinetic isotope exchange. Soil Sci. Soc. Am. J., 68, 1210-1217.
10. Grossman, R . B . , and Millet, J. L. (1961) Carbonate removal from soils by a modification of the acetate buffer method, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 25, 325-6
11. Hans Werner Mueller, Bodo Harazin, Awadis Arslan, (2003) Guideline for Soil Quality Sampling and Heavy Metal Analysis in Soil with Reference to

12. International Norms, Federal Ministry for Economic Cooperation and Development, Damascus, Vol. 10.
13. IARC (1976) Cadmium, nickel, some epoxides, miscellaneous industrial chemicals and general considerations on volatile anaesthetics. Lyon International Agency for Research on Cancer, pp. 75-112 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man, Vol. 11).
14. ISO 11464. (1994). Soil Quality – Pretreatment of samples for physico-chemical analysis. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 9 p.
15. ISO 11277. (1998). Soil Quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 30 p.
16. ISO 11272. (1993). Soil Quality – Determination of dry bulk density. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 10 p.
17. ISO 10390. (1994). Soil Quality – Determination of pH. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 5 p.
18. ISO 10693. (1994). Soil Quality – Determination of carbonate content - Volumetric method. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 7 p.
19. ISO 10694. (1995). Soil Quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland. 7 p.
20. Kabata-Pendias, A. and Pendias, J. (1992). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, FL.
21. Kabata-Pendias, A. (1993): Behaviour properties of trace metals in soils. Applied Geochemistry; 2, pp. 3–9
22. Kalvet, R., S. Bourgeois, and J.J. Msaky. (1990). Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. Int. J. Environ. Anal. Chem. 39:31-42

23. Lazarevski A. (1993) Climate in Macedonia, Kultura, Skopje (in Macedonia).
24. Lepp, N. (2003+). Bioavailability – A concept driven by science or legislation? Conference proceedings of the 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Uppsala, Sweden, June 15-19 pp. 12-12.
25. Lindsay, W.L. (1979). Chemical Equilibria in Soils. Wiley & Sons, New York, NY
26. Luoma, S.N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—A review: The Science of the Total Environment, v. 28, p. 1-22.
27. Ma, L.Q., Tan, F., Harris, W.G. (1997). Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. J. Environ. Qual. 26, 769–775.
28. McLaughlin, M.J., Hamon, R.E., McLaren, R.G., Speir, T.W., Rogers, S.L. (2000) A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand. Aust. J. Soil Res., Vol. 38, pp. 1037–1086.
29. McGrath, S.P. and Cegarra, J. (1992). Chemical extractability of heavy-metals during and after longterm applications of sewage-sludge to soil. J. Soil Sci. 43, 313–321.
30. Moreno, L., Neretnieks, I., (1999). Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. Elsevier Science of the Total Environment, 228, 135-152. Doi: 10.1016/S0048-9697(99)00047-9
31. Nelson D.W. (1983). Chemical Mobility and Reactivity in Soil Systems. SSSA Special Publication No. 11, Wisconsin.
32. Onweremadu, E.U, Duruigbo, C.I. (2007). Assessment of Cd concentration of crude oil pollution arable soils. Int. J. Environ. Sci.
33. Patterson, J.W., Passino, R. (1986). Metal Speciation, Separation, and Recovery. Lewis Publishers, Inc., Chelsea.

34. Rakichevich T, Stojanov P, Arsovski M. (1965) Basic geological map of SFRJ, M 1:100, 000 (map & interpreter), Federal Geological Survey, Beograd.
35. Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention: Journal of Geochemical Exploration, v. 52, p. 5-23.
36. Savic, B., Jekik, M. (1970). Содржина на манган, бакар и цинк во некои алувијални почви во СРМ. Земјоделски институт, книга ?, 17-26, Скопје.
37. Gračanin, M., Ilijanic, Lj. (1977). Uvod u ekologiju bilja. Zagreb.
38. Smith, E., Naidu, R., and Alston, A. M. (1998). Arsenic in the soil environment. A review. Adv. Agron. 64, 149–195.
39. Soon, Y. K. Bates, T. E. (1982). Chemical pools of Cd, Ni and Zn in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. Soil Sci., 33, 477-88.
40. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844,.
41. Weng, L.P., Wolthoorn, A., Lexmond, T.M., Temminghoff, E.J.M., and Van Riemsdijk, W.H. (2004). Understanding the effects of soil characteristics on phytotoxicity and bioavailability of Ni using speciation models. Environ. Sci. Technol. 38, 156–162.
42. Winistorfer, D. (1995). Speciation of heavy metals in extracted soil solutions by a cation exchange batch equilibrium method. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 26, 1073–1093.